

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Laize Zaramello

**ESTUDO TEÓRICO DO MECANISMO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS DE CADEIA
CURTA CATALISADA POR ÁCIDO**

**Florianópolis
2011**

Laize Zaramello

**ESTUDO TEÓRICO DO MECANISMO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS DE CADEIA
CURTA CATALISADA POR ÁCIDO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como um dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Química: Área de concentração: Físico-Química. Orientador Prof. Dr. Carlos Alberto Kuhnen. Co-orientador Prof. Dr Giovanni Finoto Caramori

Florianópolis
2011

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

Z36e Zaramello, Laize

Estudo teórico do mecanismo de transesterificação de triglicerídeos de cadeia curta catalisada por ácido [dissertação] / Laize Zaramello ; orientador, Carlos Alberto Kuhn. - Florianópolis, SC, 2011.
85 p.: il., grs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Glicerídeos. 3. Catalise. 4. Transesterificação. I. Kuhn, Carlos Alberto. II. Universidade Federal de Santa Catarina - Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

Laize Zaramello

**ESTUDO TEÓRICO DO MECANISMO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS DE CADEIA
CURTA CATALISADA POR ÁCIDO**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para obtenção do Título de
Mestre em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 24 de Fevereiro de 2011

Prof. Dr. Almir Spinelli
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Giovanni F. Caramori
Co-orientador

Prof. Dr. Carlos A. Kuhnen
Orientador

Prof. Dr. Valdir Soldi
(UFSC)

Prof. Dr. Josiel B. Domingos
(UFSC)

Prof. Dr. Evandro L. Dall'Oglio
(UFMT)

Prof. Dr. José C. Gesser
(UFSC)

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por mais esta conquista.

Ao meu orientador Dr. Carlos Alberto Kuhnen, por toda paciência no ensinamento, companheirismo durante todo o trabalho e muita praticidade que me ajudaram muito no desenvolvimento deste estudo, e no meu desenvolvimento como pessoa.

Ao professor Dr. Evandro Luiz Dall'Oglio, não somente pelas contribuições neste trabalho mas também pela grande colaboração em minha evolução científica.

Ao professor Dr. Giovanni Finoto Caramori por todos os ensinamentos, que contribuíram grandemente para minha aprendizagem em química teórica.

Aos professores, membros da banca, pela disposição e por avaliar este trabalho.

Agradeço a toda minha família pelo incentivo, e a todos meus amigos, meus velhos amigos e meus novos amigos, pelo companheirismo que tornaram este período muito mais agradável.

“Tudo posso naquele que me fortalece”
Filipenses 4:13

RESUMO

O mecanismo de transesterificação do triglicerídeo do ácido butírico (TAG) catalisado por ácido foi estudado empregando a aproximação de Hartree-Fock (HF) e Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A reação procede por meio de um mecanismo concertado, com um único estado transição, sem a formação de um intermediário tetraédrico. Primeiramente foi efetuado os cálculos para o monoglicerídeo do ácido butírico (MAG) empregando ambos os métodos, em três sistemas diferentes, não catalisado, catalisado, e catalisado com a presença do contra íon (HSO_4^-). O sistema completo, TAG, foi estudado apenas com o método DFT, sem a presença do contra íon, onde foram calculados os diferentes caminhos pelos quais a reação pode seguir. Uma melhor avaliação das energias de ativação foi acessada através de cálculos empregando-se teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2) em adição às correções térmicas que incluem automaticamente a correção da energia do ponto zero. Foram obtidos estados de transição com formação de ligação entre o carbono carbonílico e o oxigênio do nucleófilo e uma quebra de ligação entre este carbono e o oxigênio do grupo de saída, ocorrendo concomitantemente com a transferência de hidrogenio do oxigênio do nucleófilo para o oxigênio do grupo de saída. As ordens de ligação fornecem o grau de quebra e formação de ligação nos estados de transição ressaltando o papel do catalisador; mostrando estados de transição com maior grau de quebra do que formação de ligação, os quais são estabilizados por meio de interações com os grupos de ataque e saída. Para o sistema completo TAG, o caminho que possui menor custo energético é o que procede por ataque a carbonila central, seguido de ataque as carbonilas das pontas.

Palavras chave: glicerídeos, catálise ácida, transesterificação, cálculos *ab initio*.

ABSTRACT

The reaction mechanism of the acid-catalyzed transesterification of butyric acid triglyceride was studied employing the Hartree-Fock approximation and Density Functional Theory. The reaction proceeds through a concerted mechanism with one single transition state (TS) and without the formation of a tetrahedral intermediate. Firstly was studied the acid-catalyzed transesterification of butyric acid monoglyceride employing both methods in three different systems, non-catalyzed reaction, catalyzed reaction and catalyzed reaction including the counter ion (HSO_4^-). The transesterification of butyric acid triglyceride was studied employing DFT method without the presence of the counter ion. The calculations were done by considering the three different pathways by which the reaction may proceeds. Best evaluation of the activation energies was obtained by inclusion electron correlation through single point Møller-Plesset (MP2) calculations and adds thermal corrections which include the zero point energy automatically. For both non-catalyzed and acid-catalyzed reaction transition states, with both methods bond formation was observed between the carbonyl carbon and the oxygen of the incoming nucleophilic and bond breaking between this carbon and the oxygen of the leaving group. This occurs concomitantly with proton transfer from the nucleophilic oxygen to the oxygen of the leaving group. Bond order analysis revealed the degree of bond breaking and formation in transition states, highlighting the role of the acid proton in the catalyzed reaction and showing transition states with a much greater degree of bond cleavage than bond formation, which are stabilized through interactions with both attacking and leaving groups. For the TAG system the pathway with low energy cost is that occurs with the nucleophilic attack to central carbonyl followed by successive attacks to the others carbonyl.

Keywords: Fatty acids; Acid catalysis; transesterification; ab initio calculations.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 2-1: Esquema geral da reação de transesterificação para formação de biodiesel e glicerina.....	18
Esquema 5-1: Geometrias de mínimos e estados de transição assumidos primeiramente como geometrias pertencentes ao mecanismo de transesterificação ácida.....	58
Esquema 5-2: Mecanismo obtido para reação de transesterificação MAG do ácido butírico. (R=Bu.).....	59
Esquema 5-3: Três diferentes caminhos para a conversão do TAG a BD e GLI.....	78
Esquema 5-4: Etapas que constituem o mecanismo de conversão do TAG pelo caminho 2-1-3.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Mecanismos sugeridos por Ingold para hidrólise ácida de ésteres.....	22
Figura 2-2: Mecanismo de transesterificação catalisada por ácido, sendo R=cadeia alquílica do triglicerídeo e R'=Etil ou Metil.....	23
Figura 2-3: Diagrama de blocos do método auto-consistente de Hartree-Fock.....	29
Figura 2-4: Diagrama de blocos do método autoconsistente DFT....	39
Figura 2-5: Função de Slater para orbital 1s sendo descrita por combinação linear de GTOs.....	45
Figura 2-6: Exemplo de Superfície de Energia Potencial esquematizada.....	50
Figura 2-7: Ilustração do procedimento de um algoritmo de otimização de geometrias.....	51
Figura 5-1: Geometrias de transição da reação não catalisada obtida através de cálculos HF/6-31G(2d,p) (esquerda) e B3LYP/6-31G(2d,p) (direita). Átomos em branco (H), em vermelho (O) e em cinza (C).....	62
Figura 5-2: Geometrias de transição sem a presença do contra-íon, o TS da esquerda foi obtido através de cálculos HF/6-31G(2d,p) e o da direita B3LYP/631G(2d,p).....	65
Figura 5-3: Orbitais de fronteira obtidos via cálculos B3LYP/6-31G(2d,p) para as espécies: MAG, a) HOMO e b) LUMO e MAG protonado, c) HOMO e d) LUMO.....	66

Figura 5-4: Geometrias de complexo reagentes (CR) obtidos através de cálculos B3LYP/6-31G(2d,p), sem (a) e com (b) ligações de hidrogênio intramoleculares.....69

Figura 5-5: Geometrias de transição com a presença do contra-íon, o TS da esquerda foi obtido através de cálculos HF/6-31G(2d,p) e o da direita B3LYP/6-31G(2d,p). Átomos em branco (H), em vermelho (O), em cinza (C) e em amarelo (S).....70

Figura 5-6: Geometria de complexo reagente (a) e complexo produto (b) obtida via cálculo B3LYP/6-31G(2d,p).....72

Figura 5-7: IRC para a reação catalisada com a presença do contra íon obtido através de cálculo B3LYP/6-31G(2d,p).....74

Figura 5-8: Barreiras energéticas para os caminhos de conversão do TAG para BD e GLI. Linha pontilhada caminho 1-2-3, linha sólida 1-3-2 e linha tracejada 2-1-3.....79

Figura 5-9: Estados de transição encontrados para o caminho 2-1-3 por meio de cálculos DFT. a) representa TS1, b) TS2 e c) TS3.....82

Figura 5-10: Estados de transição encontrados para os caminhos 1-3-2 (a-c) e 1-2-3 (d-f).....84

LISTA DE ABREVIACÕES

APTS – Ácido para-tolueno sulfônico

BD – Biodiesel

CC – (do inglês *Coupled Cluster*) Agrupamentos Acoplados

CI – (do inglês *Configuration Interaction*) Interação de configuração

CP –Complexo Produto

CR – Complexo Reagente

DAG – Diglicerídeo do ácido butírico

DFT – (do inglês *Density Functional Theory*)Teoria Funcional da Densidade

DZ – (do inglês *Double Zetta*)Duplo zetta

GGA – (do inglês *Generalized Gradient Approximation*) Aproximação do gradiente generalizado

GLI – Glicerina

GTO – Função Orbital Gaussiana

HF – Hartree-Fock

HOMO – (do inglês *Highest occupied molecular orbital*) Orbital ocupado de maior energia

IRC – (do inglês *Intrinsic Reaction Coordinate*) Coordenada intrínseca de Reação

KS – Kohn-Shan

LCAO – (do inglês *Linear Combination Atomic Orbitals*) Combinação linear de orbitais atômicos.

LDA – (do inglês *Local Density Approximation*) Aproximação da densidade local.

LSDA – (do inglês *Local Spin Density*) Aproximação da densidade local de spin.

LUMO – (do inglês *Lowest unoccupied molecular orbital*) Orbital desocupado de menor energia.

MAG – Monoglicerídeo do ácido butírico

MBPT – (do inglês *Many-Body Perturbation Theory*) Teoria da perturbação de muitos corpos.

MP2 – Møller-Plesset de segunda ordem

PCM – (do inglês *Polarized Continuum Model*) Modelo do contínuo polarizado.

PES – (do inglês *Potential Energy Surface*) Superfície de Energia Potencial

STQN – (do inglês *Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton*)

Método quase-Newton trânsito-guiado síncrono

QST2 – Método STQN empregando duas estruturas de entrada (*input*)

QST3 – Método STQN empregando três estruturas de entrada (*input*)

SCF – (do inglês *Self-Consistent Field*) Campo auto-consistente

S_N1 – Substituição nucleofílica unimolecular.

S_N2 – Substituição nucleofílica bimolecular.

STO – Função Orbital de Slater

TAG – Triglicerídeo ácido butírico

TS – (do inglês *Transition State*) Estado de transição.

TZ – (do inglês *Triple Zetta*) Triplo zetta

ZPE – (do inglês *Zero Point Energy*) Energia do ponto zero.

SUMÁRIO

1.Introdução.....	15
2.Revisão Bibliográfica.....	18
2.1. Biodiesel.....	18
2.1.1. Mecanismo da reação de transesterificação.....	21
2.2. Métodos de Estrutura Eletrônica.....	24
2.2.1. A equação de <i>Schrödinger</i>	25
2.2.2. O Método de Hartree-Fock.....	27
2.2.3. As Equações de Roothaan-Hall.....	30
2.2.4. Teoria da Perturbação de Møller Plesset.....	34
2.2.5. DFT- Teoria do Funcional da Densidade.....	35
2.2.5.1.Potencial Efetivo Local.....	35
2.2.5.2.Potencial Efetivo Não-Local.....	40
2.2.6. Conjunto de funções de base.....	43
2.2.6.1.Funções do tipo Slater e Gaussianas.....	44
2.2.6.2.Classificação do conjunto de funções de base.....	45
2.2.6.3.Conjunto de funções de Base de Pople.....	47
2.3. Índices de Ligação de Wiberg.....	48
2.3.1. Densidade eletrônica.....	48
2.3.2. Ordens de Ligação.....	49
2.4. Otimizando geometrias e localizando geometrias de Transição.....	50
3. Objetivos.....	54
3.1. Objetivo Geral.....	54
3.2. Objetivos específicos.....	54
4. Metodologia.....	55
5. Resultados e discussão.....	56

5.1. Mecanismos de conversão do MAG em uma molécula de Etanoato de Butila e glicerina.....	57
5.1.1. Reação não-catalisada.....	60
5.1.2. Reação catalisada sem a presença do contra-íon $[\text{HSO}_4]^-$	63
5.1.3. Reação catalisada com a presença da base conjugada do ácido sulfúrico (contra-íon $[\text{HSO}_4]^-$).....	69
5.1.4. Cálculos IRC.....	73
5.2. Mecanismo de conversão do TAG em três moléculas de Etanoato de Butila e glicerina.....	77
6. Conclusão.....	86
7. Referências.....	88
Anexo 1	95
Anexo 2	96
Anexo 3	99

1. INTRODUÇÃO

A grande demanda energética despendida para suprir as necessidades da sociedade atual, torna indispensável à busca por fontes alternativas de energia. Assim energias geradas a partir de fontes renováveis, “energias limpas”, vem sendo objeto de crescentes estudos e aprimoramento para reduzir o uso, ou mesmo substituir as fontes energéticas atuais que na maioria são oriundas de fontes não renováveis, como carvão, gás e petróleo. Ainda, estas fontes energéticas além de serem oriundas de fontes esgotáveis ainda se apresentam como grandes vilãs do meio ambiente, no que se refere aos gases causadores do efeito estufa.

Neste contexto o Brasil é um dos poucos países que possui condições naturais para reduzir ou até mesmo substituir o uso de combustíveis fósseis por bicomcombustíveis, pois é dotado de um imenso potencial agrícola devido ao clima temperado e as gigantescas áreas para plantio de várias culturas. Onde se destaca o plantio de cana, para produção de etanol substituindo a gasolina e de oleaginosas para produção de biodiesel, promissor substituto do Diesel. O biodiesel vem ocupando espaço na matriz energética brasileira desde 2005 com a implantação do PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel) e com o início do B2 (adição 2% de Biodiesel ao Diesel comercializado), e nos dias atuais com o B5.¹

Atualmente utiliza-se para a produção a rota metálica via catálise básica com uso de NaOH para produção de metóxido de sódio *in situ* ou pela adição do mesmo previamente preparado. Esta reação exige uma certa qualidade da matéria prima, não podendo esta, conter muita umidade e a acidez livre deve ser baixa, para evitar reações paralelas como hidrólise e saponificação. O desenvolvimento de novas tecnologias para produção de biodiesel onde métodos alternativos são cada vez mais explorados, buscando desta forma uma metodologia que seja ao mesmo tempo, eficiente, ambientalmente correta e energeticamente viável, sobretudo para uma rota etílica.

Este intuito pode ser alcançado com a utilização de catalisadores ácidos, objeto de estudo deste trabalho. O meio ácido impossibilita a formação de sabão, e os inconvenientes reacionais, característicos da catálise ácida, como temperatura e tempo reacional elevados são superados com a indução de tais reações por micro-ondas, estas por sua vez possuem um elevado potencial sintético proporcionando tempo

reacional satisfatório, acelerando a reação cerca de 200 vezes, e além de tudo confere uma boa conversão a produtos.^{2,3} Dessa forma, o uso do aquecimento por micro-ondas, por ser um método rápido e fácil de obtenção de biodiesel⁴, foi estudado empregando catálise homogênea alcalina e catálise heterogênea⁵, bem como catálise ácida homogênea.⁶ Neste último caso a transesterificação catalisada por ácido e induzida por micro-ondas pode ser uma alternativa viável para a produção do biodiesel etílico, especialmente no Brasil, um dos maiores produtores mundiais de etanol. O interesse em saber como esta reação procede a torna objeto de estudos em química teórica, através de cálculos mecânico-quânticos que podem lançar luz sobre o mecanismo desta reação, e também qual a influência que as micro-ondas podem exercer para acelerar esta reação. Apesar de existirem na literatura muitos trabalhos experimentais reportando o uso de micro-ondas em reações de transesterificação tanto catalisadas por base, como por ácidos²⁻⁶ demonstrando o poder sintético das mesmas, não foram encontrados na literatura resultados teóricos sobre o mecanismo da transesterificação catalisada por ácido.

A química teórica é uma ferramenta que tem se difundido muito nas últimas décadas, iniciando-se com os trabalhos de Schrödinger em 1926 e de Dirac em 1929. Nesta época as dificuldades matemáticas impediam que a mecânica quântica produzisse avanços importantes para a Química. A dificuldade na aplicação destas leis que se apoiavam em equações matemáticas muito complicadas foi superada com trabalhos iniciais de Heitler e London em 1927 para a molécula do H_2 ⁷, os quais foram muito importantes para o avanço da nova metodologia que se iniciava, tornando possível equacionar e resolver problemas químicos.^{7,8} Desde então vem se aprimorando cada vez mais os softwares para cálculos em Química Quântica Computacional. Recentemente, o intenso uso da química quântica é devido a popularização de pacotes computacionais de química teórica^{8,9}, como por exemplo, a série de programas Gaussian^{9,10}, e a implementação de algoritmos matemáticos e métodos teóricos mais eficientes. Ademais, equipamentos (computadores e periféricos) com melhor desempenho em processamento e transmissão de dados, a custos menores, capazes de fornecerem resultados rápidos e precisos, assim como o desenvolvimento de interfaces gráficas também colaboraram para esta popularização.

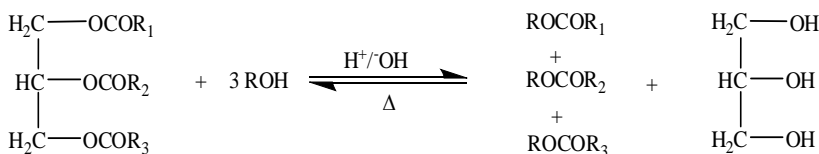
Entre os poucos estudos teóricos realizados para reação de transesterificação catalisada por base, incluindo tanto triglicerídeos de cadeia longa e curta cita-se os realizados por meio de cálculos semi-

empíricos AM1¹¹ e cálculos *ab initio* (baseados em primeiros princípios) HF STO-3G¹². Neste trabalho foi abordado teoricamente a reação de transesterificação catalisada por ácido utilizando um sistema reduzido, isto é, o mono, o di e o triglicerídeo do ácido butírico. Os cálculos foram efetuados com os conjuntos de funções de base 6-31+G(d,p) e 6-31G(2d,p), empregando-se o método de Hartree Fock (HF), e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Correções da correlação eletrônica foram obtidas através de cálculos Møller-Plesset de segunda ordem (MP2). Na primeira etapa deste trabalho foi considerado a transesterificação do monoglicerídeo do ácido butírico (MAG), com e sem a presença do contra-íon HSO_4^- , e, para efeitos de comparação, foi abordada a reação não catalisada. Na etapa seguinte, após ser estabelecido o mecanismo para a transesterificação do MAG foram efetuados cálculos para as etapas de conversão do triglicerídeo (TAG) e diglicerídeo (DAG), estudados sem a presença do contra-íon.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biodiesel

Biodiesel é definido como uma mistura de mono-álquil ésteres de cadeia longa de origem vegetal e/ou animal. É obtido através da reação de transesterificação de um triglicerídeo, com álcool de cadeia curta, (metanol ou etanol) catalisada por bases fortes ou ácidos de Brønsted (Esquema 2-1).¹³



Esquema 2-1 - Esquema geral da reação de transesterificação para formação de biodiesel

Por ser um combustível produzido a partir de fontes renováveis como gorduras animais e óleos vegetais, o biodiesel é um promissor substituto ao óleo diesel oriundo de fósseis, com menor emissão de gases poluentes à atmosfera. A reação de transesterificação pode ser catalisada por ácido ou base, e o equilíbrio deve ser deslocado para a direção dos produtos com adição de maior quantidade de um dos reagentes, geralmente o álcool.¹⁴ Esta reação é afetada por muitos fatores tais como: umidade da matéria prima (óleo ou gordura), acidez livre do óleo, tipo de catálise e concentração do catalisador, razão molar óleo/álcool, tipo de álcool utilizado entre outros. A umidade e acidez livre afetam principalmente a reação quando catalisada por base, com a ocorrência de reações paralelas de hidrólise e saponificação. A acidez livre não deve ultrapassar 3%, do contrário acarreta em uma baixa conversão a produtos, assim como quantidades em excesso ou insuficientes de catalisador também favorecem a baixa conversão e formação de sabão¹⁵. O tempo reacional é afetado pelo tipo de catálise,

pela concentração do catalisador e também pela qualidade da matéria prima. Para a transesterificação com catálise básica o tempo reacional em geral é menor e com boa conversão à produtos, desde que a matéria prima seja de boa qualidade (baixa umidade e baixo teor de acidez).^{13,16} Para a utilização de matéria prima de baixa qualidade, como é o caso de óleos/gorduras residuais oriundo de processos de frituras entre outros processos industriais que conferem a matéria graxa um alto teor de acidez livre, a catálise ácida é a mais indicada.

Os estudos experimentais realizados com catálise ácida, mostram que a razão molar álcool:óleo de 30:1 é a que apresenta mais alto rendimento para a reação de transesterificação.¹⁷⁻¹⁸ Em trabalhos publicados para o óleo de soja utilizando esta razão molar e 1% de H_2SO_4 sob aquecimento convencional, os tempos de reação chegam a 69 horas para a metanólise do óleo de soja e para a reação utilizando etanol e butanol os tempos reacionais foram de 22 e 3 horas respectivamente, experimentos realizados com temperaturas próximas ao ponto de ebulição dos respectivos alcoóis. Em uma temperatura fixa de 65°C e idênticas razões molares e porcentagem do catalisador, 69 horas foram necessárias para atingir altos rendimentos para todos os alcoóis testados mostrando assim como a temperatura e o tipo de álcool controlam o tempo reacional.¹⁸ Outros estudos de catálise ácida com óleo de canola utilizado em fritura, mostram como a razão molar óleo:metanol:ácido pode afetar o rendimento da reação, chegando a resultados que reportam razões molares de 1:74:1,9 e 1:245:3,8 à 70°C e à 80°C com rendimentos que chegam a 99±1% em quatro horas de reação.¹⁹

Neste cenário novas metodologias são desenvolvidas para otimizar os atuais processos de produção de biodiesel, com o intuito de se utilizar matérias primas de baixa qualidade e melhorar os tempos de conversão. Dados mostram que o uso de micro-ondas para indução desta reação provocam aceleração de cerca de 200 vezes para a catalisada por ácido e 50 vezes para a catalisada por base.⁶ Em dados experimentais não publicados (realizados pelo Laboratório de Pesquisas em Química de Produtos Naturais da Universidade Federal de Mato Grosso) os melhores resultados foram obtidos com uso de H_2SO_4 na proporção óleo:álcool:ácido 1:6:3,0, como mostra a Tabela 2-1 que traz também alguns dados experimentais de catálise heterogênea básica utilizando micro-ondas.²⁰ O uso de micro-ondas na reação se mostra bastante viável do ponto de vista reacional, pois as taxas de conversão são elevadas e o tempo reacional bastante reduzido.

Tabela 2-1 - Valores de conversão obtidos para reação de transesterificação induzida por micro-ondas, utilizando diferentes catalisadores. Catalisadores heterogêneos⁽¹⁾.²⁰ Catalisadores ácidos homogêneos⁽²⁾.

Catalisador ¹	Conversão (%)	Catalisador ²	Conversão (%)
K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	> 98	H ₂ SO ₄	99.50
KOH/Al ₂ O ₃	> 98	H ₃ PO ₄	0.00
CaO	> 98	H ₄ CSO ₃	95.97
KI/Al ₂ O ₃	85	APTS	82.40
CaO/MnO ₂	82,9	HCl	76.37

Como se observa na Tabela 2-1 para catálise ácida homogênea há diferenças significativas na conversão com o uso de diferentes ácidos, levando em consideração que o pKa destes são bastante semelhantes (<0) exceto para o H₃PO₄ que apresenta pKa 2,1 e conversão nula. Em uma reação induzida por micro-ondas, vários fatores afetam a eficiência com que o meio reacional absorve esta energia convertendo-a em energia térmica, tais como o momento de dipolo das substâncias, a presença ou não de íons na solução (favorecendo o aumento da temperatura), e a permissividade dielétrica do meio reacional.²¹ Uma possível explicação para esta diferença entre os valores de conversão obtidos para reação de transesterificação induzida por micro-ondas, utilizando diferentes catalisadores ácidos (ou básicos) só pode ser alcançada mediante experimentos que forneçam o comportamento da permissividade do meio reacional, como função da temperatura e da concentração dos reagentes e produtos durante o transcorrer da reação, desta forma acessando os reais valores de permissividade seria possível explicar os diferentes resultados obtidos para cada ácidos testado. No tocante a reação catalisada por ácido e assistida por micro-ondas, o ácido sulfúrico leva a uma maior velocidade de reação (aumentada 200 vezes em relação ao aquecimento convencional) e um maior rendimento (Tabela 2-1). Com relação à catálise ácida, para que alguma luz possa ser lançada sobre o mecanismo de reação assistido por micro-ondas é natural que se tenha um conhecimento teórico de como procede a reação na ausência de micro-ondas, que é objetivo deste trabalho.

2.1.1. Mecanismo da reação de transesterificação.

A reação de transesterificação ácida possui uma cinética de pseudo-primeira ordem¹⁷⁻¹⁹, pois esta reação necessita de um grande excesso de álcool, assim ela é deslocada no sentido dos produtos. Ocorre como uma série de três reações consecutivas e reversíveis onde tanto a catálise ácida ou alcalina envolve conversões por passos do TAG para DAG para MAG para GLI fornecendo três moléculas de alquil-ésteres. Estudos cinéticos realizados por Freedman¹⁷ sobre a butanolise do óleo de soja catalisado por ácido sulfúrico, demonstram que a reação apresenta barreiras de 14,92, 16,45 e 15,06 Kcal.mol⁻¹ para as conversões de TAG-DAG, DAG-MAG e MAG-GLI respectivamente. Com relação ao mecanismo da reação não se tem estudos cinéticos que possam lançar luz sobre como a reação procede. A literatura sugere vários mecanismos distintos para se descrever uma reação de transesterificação, de um modo geral o mecanismo irá depender do tipo de catálise, do nucleófilo e das condições da reação. O mecanismo sugerido para a reação de transesterificação é o mesmo da hidrólise de ésteres, porém com o álcool ROH ao invés de H₂O.¹⁴ Dentre os 4 mecanismos sugeridos por Ingold²² para hidrólise ácida de ésteres todos são do tipo S_N1, S_N2 ou tetraédrico, como mostra a Figura 2-1. A notação de Ingold (A_{AC}¹, A_{AC}² etc.) segue os seguintes critérios: 1) tipo de catálise, neste caso é apresentado somente a catálise ácida; 2) unimolecular ou bimolecular; 3) o tipo de clivagem, se é alquílica ou acílica.

Existem muitas evidências físicas que mostram que nos ésteres em reações catalisadas por ácidos, há sempre protonação no oxigênio carbonílico e não no oxigênio alquílico como é sugerido para o mecanismo A_{AL}^2 . Para o mecanismo A_{AC}^1 este procede a partir da protonação do oxigênio alquílico, com este grupo protonado atuando como grupo de saída.¹⁴

Os tipos de mecanismos discutidos na literatura, para a reação de transesterificação, são do tipo S_N1 e tetraédrico. O mecanismo geralmente sugerido para a reação de transesterificação é ilustrado na Figura 2-2.^{13,23}

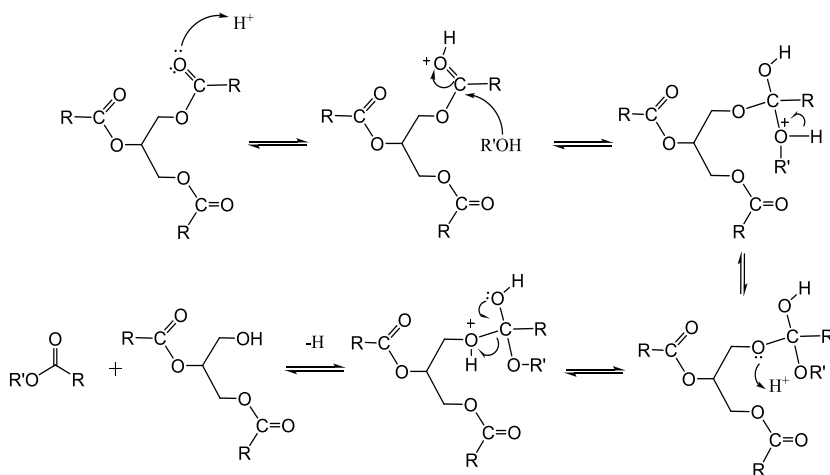


Figura 2-2: Mecanismo de transesterificação catalisada por ácido, sendo R=cadeia alquílica do triglicerídeo e R'=Etil ou Metil.

Mecanismos deste tipo com a presença de intermediários tetraédricos e por passos são sempre sugeridos na maioria dos livros textos,^{23,24} onde mecanismos concertados que procedem de forma direta, como S_N2 , são vistos como exceção, que ocorrem apenas para substratos diferenciados ou em situações excepcionais.²⁵ No entanto alguns estudos teóricos e experimentais realizados mostram a existência de mecanismo concertado para ésteres, haletos de acila, e anidridos.²⁵⁻²⁷ A distinção dos mecanismos em proceder de forma concertada ou por passos é um grande problema na Química, por isso se dedica bastante atenção a este assunto.

2.2. Métodos de Estrutura Eletrônica

O surgimento da teoria quântica se deu por volta de 1900 devido as falhas da física clássica em explicar, por exemplo, a radiação do corpo negro (conhecida como a catástrofe do ultravioleta), o efeito fotoelétrico e a estabilidade atômica.²⁸ A radiação do corpo negro foi solucionada por Max Planck com a publicação de seu trabalho em 14 de dezembro de 1900, quando lançou a hipótese da quantização da energia. Einstein e Niels Bohr resolveram o efeito fotoelétrico e a estabilidade atômica usando a quantização da energia proposta por Planck. Na década de 1920 De Broglie, Schrödinger, Max Born, Heisenberg, Dirac entre outros, lançaram os fundamentos da teoria quântica.

Com os trabalhos Schrödinger em 1926, e de Dirac em 1929 em mecânica quântica, deu-se o ponto inicial para elucidação de sistemas químicos. Entretanto, as dificuldades matemáticas apontadas por Dirac impediam que a mecânica quântica avançasse neste sentido, pois um detalhamento completo de um sistema químico exige uma boa descrição na distribuição de elétrons numa molécula e as equações da mecânica quântica não podem ser resolvidas de forma exata.⁸ Estas dificuldades deram início à procura de metodologias adequadas para resolver a equação de Schrödinger, principalmente para átomos multieletrônicos. Foi através de trabalhos efetuados por Heitler e London⁷ sobre a molécula de H_2 , e de Hylleraas sobre o átomo de hélio, que uma nova metodologia foi afirmada, onde aproximações efetuadas nos cálculos permitiram superar as dificuldades matemáticas, resolvendo assim de forma precisa os sistemas multieletrônicos. O trabalho de Heitler e London para a molécula de H_2 é um marco importante para a compreensão da ligação química: estes autores mostraram relações entre a nova teoria quântica e a sugestão de Lewis, formulada em 1916, sobre a formação de ligação química através do compartilhamento de elétrons.⁸ Com estes trabalhos uma nova abordagem surge para descrever os sistemas atômicos e moleculares baseados na união de estudos mecânicos-quânticos e conceitos químicos: A química quântica.

2.2.1. A equação de Schrödinger

Em janeiro de 1926, Schrödinger publicou no *Annalen der Physik* o trabalho "Quantisierung als Eigenwertproblem" (Quantização como um Problema de Auto valor) em mecânica de ondas, obtendo o que hoje é conhecida como a equação de Schrödinger. Neste trabalho ele deu uma "derivação" da equação de onda para sistemas independentes do tempo, e mostrou que fornecia autovalores de energia corretos para os átomos hidrogenóides. A equação de Schrödinger dependente do tempo é,

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (1)$$

onde $\hbar = h/2\pi$ e h sendo a constante de Planck e Ψ é a função de onda que descreve os estados quânticos da partícula. O operador Hamiltoniano H é a soma da energia cinética e energia potencial na qual a partícula pode estar se movendo,

$$H = T + V \quad (2)$$

Sendo a energia cinética de uma partícula de massa m expressa por:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (3)$$

Max Born interpretou o produto de Ψ com seu complexo conjugado, $|\Psi|^2$ como sendo a densidade de probabilidade de distribuição da partícula²⁸. Assim $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 dv$ fornece a probabilidade de encontrarmos a partícula no elemento de volume dv . Quando a energia potencial não depende do tempo, obtém-se estados estacionários, pois é possível se escrever $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \exp(-iEt/\hbar)$ e de onde se vê que $|\Psi|^2$ não depende do tempo, sendo que $\psi(\vec{r})$ satisfaz a equação de Schrödinger para estados estacionários,

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (4)$$

A equação 4 é uma equação de autovalores cuja solução fornece as autofunções e as auto-energias da partícula que se move em uma energia potencial V .

Para um sistema molecular com N núcleos e n elétrons a função de onda total é função das coordenadas de todos os elétrons e núcleos e o Hamiltoniano que descreve um sistema poliatômico é

$$H = -\sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_{N_I}} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{r_{iI}} + \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{J<I} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \quad (5)$$

Os dois primeiros termos na equação 5 correspondem às energias cinéticas dos núcleos e dos elétrons sendo que os demais termos correspondem as interações eletrostáticas entre os elétrons e núcleos, entre os elétrons e entre os núcleos. Da equação 5 é fácil perceber que a solução exata da equação de Schrödinger para estados estacionários só é possível para o átomo de hidrogênio e para o íon H_2^+ . Para átomos multieletrônicos e sistemas poliatômicos a solução da equação de Schrödinger só pode ser obtida por meio de uma série de aproximações.²⁸ Como estão presentes termos nucleares e eletrônicos no Hamiltoniano tratamos separadamente o movimento nuclear do eletrônico. Esta aproximação é denominada aproximação de *Born-Oppenheimer*.

A aproximação de Born-Oppenheimer é a primeira de muitas aproximações que são efetuadas para resolver a equação de Schrödinger aplicada a sistemas moleculares. Esta aproximação tem por base o fato dos núcleos apresentarem massa muito superior à massa dos elétrons, e consequentemente o movimento eletrônico é muito mais rápido do que o movimento dos núcleos, sendo estes considerados fixos, e os elétrons descritos por um campo de força dos núcleos fixos. Desta forma a equação de Schrödinger pode ser dividida em duas partes. A função de onda pode ser expandida em uma parte eletrônica e uma parte nuclear,²⁹ para a parte eletrônica,

$$H_e \psi_e(\vec{r}) = E_e \psi_e(\vec{r}) \quad (6)$$

O Hamiltoniano H_e não contém o termo de energia cinética dos núcleos e nem os termos de energias potenciais núcleo-núcleo.

Para a equação de Schrödinger nuclear temos:

$$(T_N + U)\psi_N(\vec{r}) = E_N \psi_N(\vec{r}) , \quad (7)$$

onde $U(R) = E_e(R) + V_N(R)$ que representa a energia potencial para o movimento dos núcleos, que se movem numa superfície de energia potencial, descrevendo os estados vibracionais, rotacionais e translacionais moleculares. Ao resolver esta equação nuclear já se obtém a predição dos espectros vibracionais moleculares.²⁹

2.2.2. O Método de Hartree-Fock

O método Hartree-Fock (HF) é um método chamado de *ab initio* (do latim = *do início*), isto é, baseado em primeiros princípios, onde a solução é alcançada sem referência a dados experimentais como ocorre no caso dos métodos semi-empíricos. Dentro da teoria da estrutura eletrônica este método é o que possui precisão bastante aceitável.²⁸

Na aproximação de Hartree-Fock a função de onda de N elétrons é substituída por um produto de N funções de onda de um elétron, $\phi_i(\vec{r}_i)$, (produto de Hartree) sendo operada pelo Hamiltoniano eletrônico. Estas funções de onda de um elétron são chamadas de orbitais.^{8,28,29}

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \vec{r}_n; R) = A[\phi_1(\vec{r}_1), \phi_2(\vec{r}_2), \dots \phi_n(\vec{r}_n)] . \quad (8)$$

Na Equação 8 A é um operador que introduz a anti-simetria da função eletrônica, que deve mudar de sinal quando duas coordenadas são trocadas. A anti-simetria é um requisito do principio de exclusão de Pauli. O conjunto de coordenadas R referem-se às coordenadas internucleares que são tomadas como fixas em cada iteração (aproximação de Born-Oppenheimer). Slater mostrou que as propriedades exigidas para a função de onda são atendidas escrevendo-se esta função como um determinante, cujos elementos são os spins-

orbitais. A função onda descrita neste formato recebe o nome de determinante de Slater, sendo para um sistema com N elétrons,

$$\Psi_e(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (9)$$

Onde as funções $\phi_i(\vec{r}_i)$ contêm a parte espacial e de spin (do tipo $1s\alpha, 1s\beta$). A função de onda $\Psi_e(1, 2, \dots, N)$ é a função a ser usada no método auto-consistente de Hartree-Fock. Com o método HF obtém-se uma solução aproximada para a equação de Schrödinger, neste modelo a interação entre um elétron e os $N-1$ elétrons é substituída pela interação deste elétron com o campo médio gerado pela presença dos demais $N-1$ elétrons. Substituindo $\Psi_e(1, 2, \dots, N)$ como autofunção e aplicando o método variacional obtém-se assim as equações de Hartree-Fock.²⁸ O método de Hartree-Fock consiste na resolução da equação de Schrödinger para cada um dos elétrons de um sistema multieletrônico, neste caso um núcleo e dois elétrons, considera-se que o elétron 1 além de interagir com o núcleo, interage também com o elétron 2, por meio de um potencial efetivo dado por:

$$V_{ef}(\vec{r}_1) = \int \phi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi(\vec{r}_2) d^3r_2. \quad (10)$$

Logo o Hamiltoniano efetivo para o elétron 1 é,

$$H_{ef} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{2}{r_1} + V_{ef}(\vec{r}_1). \quad (11)$$

Sendo a equação de Schrödinger para este caso,

$$H_{ef}(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_1) = E_1\phi(\vec{r}_1) \quad (12)$$

Para o elétron dois temos uma equação similar, que não necessita de resolução, pois $\phi(\vec{r}_1)$ e $\phi(\vec{r}_2)$ tem a mesma forma espacial. A maneira de se resolver esta equação é denominada de método do campo auto-consistente que foi sumarizado na Figura 2-3.

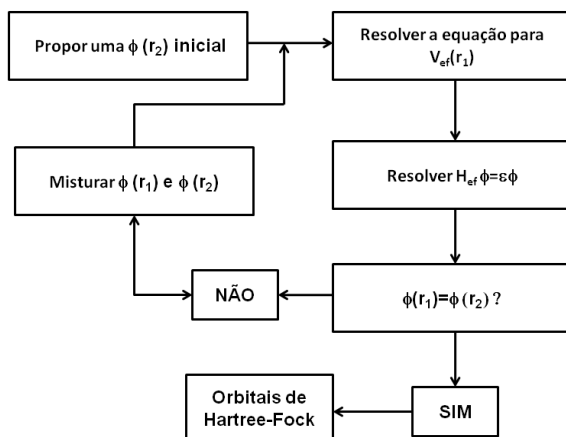


Figura 2-3: Diagrama de blocos do método auto-consistente de Hartree-Fock.

A solução das equações de Hartree-Fock (HF) para átomos multieletrônicos fornece as melhores energias que se pode obter usando como função de onda, o produto de orbitais atômicos. Este fato é conhecido como limite de HF, e justifica plenamente o uso do conceito de orbitais para átomos multieletrônicos e moléculas. Pode-se notar que no método HF, os elétrons são tomados como independentes e interagindo via um potencial efetivo, $V_{ef}(\vec{r})$, isto é, cada elétron é considerado como estando sob a influência de um potencial médio devido a todos os outros elétrons do sistema. Assim os elétrons de spins

opostos não estão correlacionados e a energia de correlação é definida por meio de,

$$E_c = E_{exata} - E_{HF} . \quad (13)$$

O átomo de hélio por exemplo, apresenta valores de $E_c = -0,0420 \text{ hartrees} = -110 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Apesar da energia E_{HF} ser muito próxima do valor exato, a energia de correlação ainda é muito elevada (110 KJ.mol^{-1}) sendo da ordem da energia de algumas ligações químicas. Logo para se obter melhores resultados deve-se procurar meios de se obter a energia de correlação.

2.2.3. As Equações de Roothaan-Hall

O método Hartree-Fock tornou-se bastante usual e confiável para cálculos atômicos, no entanto, para cálculos com moléculas, um método viável computacionalmente surgiu a partir das contribuições efetuadas por Roothaan e Hall que sugeriram que as funções spins-orbitais moleculares Ψ_i , poderiam ser escritas como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO).²⁸

Na década de 1950 Roothaan e Hall³⁰ estenderam o método do campo auto consistente de Hartree-Fock para sistemas moleculares. Para moléculas poliatômicas considera-se o Hamiltoniano (na aproximação de Born-Oppenheimer) que em unidades atômicas é,

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k}{r_{ki}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} . \quad (14)$$

Este sistema possui N núcleos e n elétrons. O método de Roothaan se baseia no cálculo variacional linear, onde a função de onda molecular é uma combinação linear de orbitais atômicos e que se expressa de forma determinantal (é anti-simétrica satisfazendo o princípio de exclusão de Pauli). Para um sistema com elétrons

emparelhados (camadas fechadas), partindo-se do Hamiltoniano acima o método variacional fornece:²⁸

$$F\Psi_0 = E_0\Psi_0, \quad (15)$$

onde Ψ_0 é uma função determinantal simples (o subscrito zero indica que trata-se do estado fundamental) e F é o operador de Fock que para o elétron 1 é dado por:

$$F(1) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{r_{k1}} + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j). \quad (16)$$

O operador J_i está relacionado com a interação Coulombiana,

$$J_i = \int \Psi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(2) dv_2. \quad (17)$$

O operador K_j é o operador de troca (energia de troca),

$$K_j \Psi_i(1) = \int \Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(2) dv_2 \Psi_j(1) \quad (18)$$

A diferença entre o Hamiltoniano H dado antes e o operador de Fock $F(1)$ está no fato de que $F(1)$ é função de Ψ_0 e, portanto não se pode conhecê-lo previamente. Sendo este um problema insolúvel, Slater em 1951 propôs uma simplificação deste método escrevendo a energia de troca em termos da densidade eletrônica e efetuando uma média para obter o potencial de troca. Procedimento este denominado de aproximação de Slater para o potencial de troca. Mesmo com essa aproximação deve-se considerar procedimentos auto-consistentes.

Assim usa-se um método iterativo auto consistente e parte-se de uma função de onda inicial, ou seja, é proposto um conjunto inicial de orbitais moleculares que é usado para se construir o operador de Fock o

que então permite gerar um novo conjunto de OM que permite gerar outro operador de Fock e assim sucessivamente até que praticamente não haja diferença entre os orbitais de entrada e os de saída, ou em outras palavras até que haja convergência, o que naturalmente fornece um mínimo para a energia do sistema. Este procedimento para camadas fechadas é denominado de método auto consistente de Hartree-Fock restrito, pois a função de onda molecular Ψ_0 é constituída de apenas um único determinante e cada orbital contém dois elétrons com spins $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$.

Na aproximação de Roothaan cada orbital de cada um dos elétrons da molécula é construído a partir de orbitais atômicos. Assim para uma molécula (camadas fechadas) com N elétrons vêm,

$$\Psi_i = \sum_{v=1}^k C_{vi} \phi_v, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N/2. \quad (19)$$

Os orbitais de um elétron ϕ_v são chamados de funções de base (funções de Slater ou Gaussianas como veremos). Quando aplica-se o princípio variacional na equação 15, $F\Psi_0 = E_0\Psi_0$, obtém-se,

$$FC = ESC, \quad (20)$$

que leva ao determinante secular,

$$|F - ES| = 0, \quad (21)$$

cuja solução fornece as energias e os coeficientes dos orbitais moleculares (equação 19), sendo S a matriz de sobreposição (overlap) dos orbitais atômicos). Essa matriz é diagonalizada a partir de um conjunto inicial de coeficientes, e a cada nova diagonalização novos coeficientes são encontrados até não haver mais variação entre as duas etapas consecutivas, esse é o método chamado de campo auto-consistente (SCF).³¹

Os elementos de matriz para F são,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{caroço} + \sum_{\lambda=1}^k \sum_{\sigma=1}^k P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)]. \quad (22)$$

Sendo $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} C_{\lambda i} C_{\sigma i}$ a matriz densidade de carga e os elementos de matriz de caroço são,

$$H_{\mu\nu}^{caroço} = \int dv_1 \phi_{\mu(1)} [-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\tau=1}^M \frac{Z_{\tau}}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_{\tau}|}] \phi_{\nu(1)}. \quad (23)$$

Os elementos de matriz $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ são as integrais de dois elétrons:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint dv_1 dv_2 \phi_{\mu(1)} \phi_{\nu(1)} \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda(2)} \phi_{\sigma(2)}, \quad (24)$$

$$(\mu\lambda|\nu\sigma) = \iint dv_1 dv_2 \phi_{\mu(1)} \phi_{\lambda(1)} \frac{1}{r_{12}} \phi_{\nu(2)} \phi_{\sigma(2)}. \quad (25)$$

A energia eletrônica total do sistema é dada por

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^k \sum_{\nu=1}^k P_{\mu\nu} [H_{\mu\nu}^{caroço} + F_{\mu\nu}] \quad (26)$$

Em métodos *ab initio* são calculados todos os elementos da matriz de Fock independentemente se as funções de base $\phi_{\nu}, \phi_{\mu}, \phi_{\lambda}, \phi_{\sigma}$ estão no mesmo átomo, ou centrados em átomos próximos ou centrados em átomos mais afastados na molécula. Para sistemas com um grande número de elétrons o cálculo se torna mais dispendioso face ao grande número de integrais a se calcular e manipular. Assim uma maneira óbvia de reduzir o esforço computacional consiste em desprezar ou aproximar algumas integrais. Uma das formas de simplificação imediata é

considerar somente os elétrons de valência do sistema, sendo os elétrons de caroço considerados como ligados ao caroço nuclear. Isto se justifica à medida em que as propriedades das ligações químicas dependem principalmente dos elétrons de valência.

Embora o método de Hartree-Fock desenvolvido por Roothaan para sistemas poliatômicos seja bastante popular há um problema na descrição da correlação eletrônica. O método fornece ~99% da energia eletrônica total do sistema, os outros ~1%, que não são acessados, correspondem a energia de correlação que é “perdida”, ou seja, que não pode ser obtida na aproximação de HF. Esta contribuição é de extrema importância na elucidação de sistemas químicos, por este motivo faz-se necessário a utilização de métodos de correlação eletrônica, onde objetiva-se calcular a equação de Schrödinger levando-se em contas as correlações devidas às interações elétron-elétron.³¹

Há três métodos pós-HF que consideram a correlação eletrônica: *Configuration Interaction* (CI), *Many-Body Perturbation Theory* (MBPT) e *Coupled Cluster* (CC). Neste trabalho foi utilizado para as correções de correlação, a teoria de perturbações de muitos corpos de segunda ordem desenvolvida por Möller e Plesset (MP2). Nesta abordagem os cálculos se iniciam a partir de funções de onda do cálculo Hartree-Fock uma vez que estas fornecem correção de 99% da energia.³¹

2.2.4. Teoria da Perturbação de Møller Plesset

Christian Møller e Milton Plesset propuseram na década de 1930³¹ o uso da teoria da perturbação para o cálculo da correlação eletrônica escrevendo o operador Hamiltoniano como:

$$H = H^0 + \lambda V \quad (27)$$

onde H^0 é considerado um operador de ordem zero (solução Hartree-Fock), λV a perturbação e λ a intensidade da perturbação. Para a solução do sistema perturbado adota-se a solução exata (ou muito próxima da exata) do sistema não perturbado e descrito pelo Hamiltoniano H^0 . Assim as correções nas energias e funções de onda do sistema podem ser obtidas com solução Hartree-Fock do sistema a ser resolvido. Adota-se a sigla MPn para se identificar o uso dessa teoria

onde n significa o grau ou ordem de perturbação empregada, podendo ser de ordem 2 (MP2), 3 (MP3) ou 4 (MP4).³¹

2.2.5. DFT- Teoria do Funcional da Densidade

A teoria DFT baseia-se na abordagem inicial de H. L. Thomas e Enrico Fermi, que é conhecida como aproximação de Thomas-Fermi²⁸ onde, ao invés de utilizarem funções de onda como variáveis básicas, adotaram a densidade eletrônica. Esta abordagem foi fundamentada e generalizada por Hohenberg e Kohn³², em publicação em 1964 e por Khon e Sham³³ em 1965 onde ficou demonstrado a existência de um único funcional que determina, ou relaciona o estado fundamental de energia e a densidade eletrônica.³⁴ Nesta aproximação é considerado para os cálculos das propriedades dos sistemas, ao invés de uma função de onda, com quatro coordenadas (três espaciais e uma de spin), a densidade eletrônica, pois esta depende apenas de coordenadas espaciais. Assim, o cálculo de um sistema de N elétrons ($3N$ coordenadas independentes) é reduzido a um sistema de três coordenadas apenas.²⁸ A DFT procura incluir na teoria a correlação entre elétrons em sistemas envolvendo um número definido de elétrons, como em átomos multieletrônicos, moléculas poliatômicas e em sólidos.

2.2.5.1. Potencial Efetivo Local

Como em sistema multieletrônicos a variável básica a ser considerada é a densidade eletrônica. Como ponto de partida considere uma coleção de elétrons dentro de uma caixa e movendo-se sob a influência de um potencial externo e suas repulsões Coulombianas mútuas. O Hamiltoniano tem a forma $H = T + V + U$, onde, em unidades atômicas,

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla \Psi_{(\vec{r})}^* \nabla \Psi_{(\vec{r})} d^3 r, \quad (28)$$

$$V = \int \Psi_{(\vec{r})}^* V_{ext}(r) \Psi_{(\vec{r})} d^3 r, \quad (29)$$

e,

$$U = \frac{1}{2} \int \Psi_{(\vec{r})}^* \Psi_{(\vec{r}')}^* \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_{(\vec{r})} \Psi_{(\vec{r}')} d^3 r. \quad (30)$$

Na equação 29 V_{ext} é um potencial externo que pode ser, por exemplo, devido a núcleos atômicos em posições fixas. Assumindo agora que o estado fundamental seja não degenerado, a energia deste gás de elétrons não homogêneo é escrita via um funcional de densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$,

$$E[\rho] = \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3 r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r d^3 r' + G[\rho], \quad (31)$$

sendo $G[\rho]$ um funcional universal de $\rho(\vec{r})$. Propõe-se agora uma aproximação para $G[\rho]$ que irá fornecer um esquema análogo ao de Hartree, mas que contém a maior parte dos efeitos de troca e correlação. Primeiro escreve-se,

$$G[\rho] = T_0[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (32)$$

onde $T_0[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem entre si com densidade $\rho(\vec{r})$. $E_{xc}[\rho]$ é, por definição, a energia de correlação e troca do sistema de elétrons interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$. Para uma densidade arbitrária obviamente não é permitido fornecer uma expressão simples e exata para $E_{xc}[\rho]$. No entanto no caso de um gás de elétrons cuja densidade varie lentamente, expandindo $G[\rho]$ em termos da densidade e tomando apenas o termo de ordem zero (abandonando termos com gradiente da densidade), escreve-se,

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d^3 r. \quad (33)$$

onde ε_{xc} é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons uniforme de densidade ρ . Uma vez que ε_{xc} seja conhecido das teorias do gás de elétrons homogêneo. Do princípio variacional se estabelece a propriedade estacionária de $E[\rho]$, isto é, de ser um mínimo, ou seja, $\delta E[\rho] = 0$ e como o número de partículas é fixo,

$$\delta \int \rho(\vec{r}) d^3 r = 0, \quad (34)$$

Escreve-se a variação da energia,

$$\delta E[\rho] = \int [V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + \frac{\delta T_0}{\delta \rho} + \frac{d}{d\rho}(\rho \varepsilon_{xc})] \delta \rho d^3 r = 0 \quad (35)$$

Resultado que pode ser escrito como,

$$\int [\phi(\vec{r}) + \frac{\delta T_0}{\delta \rho} + \mu_{xc}] \delta \rho d^3 r = 0. \quad (36)$$

onde se definiu $\phi(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r$ e $\mu_{xc} = \frac{d}{d\rho}(\rho \varepsilon_{xc})$.

Logo μ_{xc} é a contribuição de correlação e troca para o potencial químico de um gás de elétrons de densidade ρ . Para se obter $\rho(\vec{r})$ que satisfaz a equação acima dados os potenciais $\phi(\vec{r})$ (externo mais o Coulombiano) e o potencial de correlação e troca μ_{xc} , deve-se resolver a equação de movimento (equação de Schrödinger) de um elétron,

$$[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \phi(\vec{r}) + \mu_{xc}(\vec{r})] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (37)$$

a equação 37 é a equação de Khon-Sham para um elétron, assim denominadas, pois se está resolvendo o problema de N elétrons interagindo entre si e com os núcleos, por meio de uma equação para um elétron submetido ao a um potencial médio, devido a todos os outros elétrons mais os potenciais nucleares. Os autovalores ε_i são as energias de um elétron e calcula-se a densidade por meio de,

$$\rho = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (38)$$

onde N é o número de elétrons. A solução auto-consistente das equações de Khon-Sham é feita calculando-se

inicialmente $\mu_{xc} = \frac{d}{d\rho}(\rho\varepsilon_{xc})$ e $\phi(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'$ a

partir de um dado $\rho(\vec{r})$. A partir daí calcula-se $\psi_i(\vec{r})$ resolvendo a equação 37, o que permite obter uma nova densidade de carga que será usada para gerar os novos potenciais μ_{xc} e $\phi(\vec{r})$ que permitem obter novas funções de onda, gerando nova densidade de carga e assim por diante, até que parâmetros de convergência previamente definidos sejam atingidos. Desta maneira a teoria do funcional da densidade também consiste em um método de campo auto-consistente que é sumarizado na Figura 2-4.

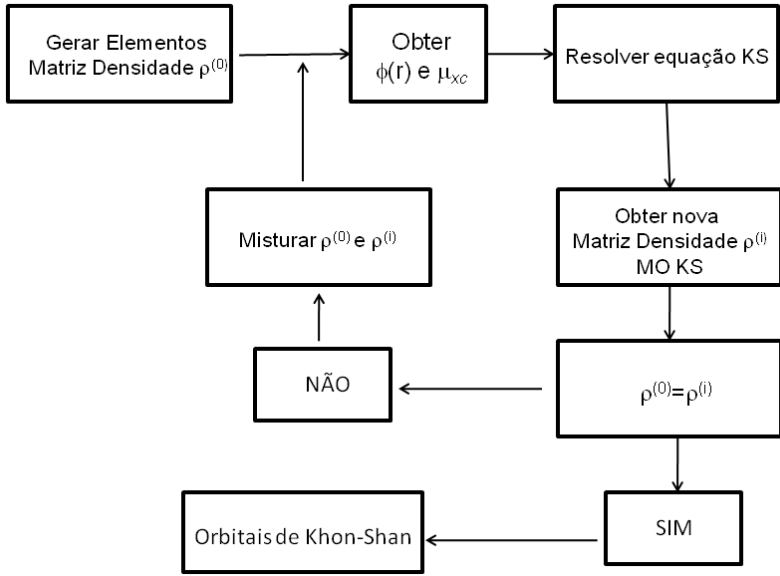


Figura 2-4: Diagrama de blocos do método autoconsistente DFT.

A energia total do sistema pode ser reescrita como,

$$E = \int \phi(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + T_0[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d^3r \quad (39)$$

A integração das equações de Khon-Sham fornece,

$$T_0[\rho] + \int \phi(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int \rho(\vec{r}) \mu_{xc}(\rho(\vec{r})) d^3r. \quad (40)$$

E escreve-se a energia total de N elétrons interagindo entre si,

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) - \mu_{xc}(\rho(\vec{r}))] d^3r. \quad (41)$$

Naturalmente a aplicação do método DFT exposto cima depende da possibilidade de obtém-se pelo menos expressões aproximadas para a

energia de correlação e troca, ε_{xc} , e para o potencial de correlação e troca μ_{xc} . Pode-se observar a dependência de μ_{xc} com a densidade eletrônica em uma situação mais simples quando se despreza as correlações, obtendo apenas o potencial de troca,

$$\mu_x = \frac{d}{d\rho}(\rho\varepsilon_x). \quad (41)$$

E usando a energia de troca, ε_x , calculada usando-se a aproximação de Hartree-Fock para um gás de elétrons, $\varepsilon_x = \frac{3}{4\pi}(3\pi^2\rho)^{1/3}$, vem para o potencial de troca,

$$\mu_x = -\frac{1}{\pi}(3\pi^2\rho)^{1/3}.$$

O resultado acima difere do potencial de troca de Slater por um fator 2/3, ou seja, é equivalente à usar o potencial de troca de Slater no nível de Fermi (nível mais alto ocupado), ao invés de se efetuar uma média ao se calcular o potencial de Slater.

2.2.5.2. *Potencial Efetivo Não-Local*

Ao invés do procedimento adotado na seção anterior é possível se obter um esquema que inclui os efeitos de troca de forma exata. Assim, no lugar da aproximação tipo Hartree, feita antes para $E_{xc}[\rho]$, escreve-se agora,

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + \int \rho(\vec{r})\varepsilon_c(\rho(\vec{r}))d^3r, \quad (42)$$

onde $E_x[\rho]$ é a energia de troca de um sistema de Hartree-Fock de densidade $\rho(\vec{r})$ e $\varepsilon_c(\rho(\vec{r}))$ é a energia de correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo. Assim considerando-se a propriedade estacionária da energia total, $E[\rho]$, dada por,

$$E[\rho] = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + T_0[\rho] + E_x[\rho] + \int \rho(\vec{r})\varepsilon_c(\rho(\vec{r}))d^3r \quad (43)$$

juntamente com o vínculo $\delta \int \rho(\vec{r})d^3r = 0$, obtem-se o sistema de equações,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \phi(\vec{r}) + \mu_c(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) - \int \frac{\rho_1(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}')d^3r' = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (44)$$

aqui, $\mu_c = \frac{d}{d\rho}(\rho\varepsilon_c)$ e $\rho_1(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{j=1}^N \psi_j(\vec{r})\psi_j^*(\vec{r}')$ sendo $\phi(\vec{r})$, como antes,

a soma do potencial externo mais o potencial Coulombiano, $\phi(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'$. Os potenciais μ_c e $\phi(\vec{r})$ são locais, dependem

apenas de \vec{r} , mas observa-se o surgimento de um potencial não-local na equação 44, pois deve ser conhecida a função de onda na posição \vec{r}' . Nota-se que este procedimento é equivalente ao de Hartree-Fock, onde só existe um potencial de troca, incluindo-se aqui, porém, efeitos de correlação. Das equações acima observa-se que este método não é mais complicado que o de Hartree-Fock, porém é mais complexo que a abordagem anterior devido ao potencial não-local presente na equação para $\psi_i(\vec{r})$. Agora, no entanto, os efeitos de troca são tratados exatamente o que indica que no mínimo os resultados sejam melhores que a abordagem precedente envolvendo apenas o potencial local.

Como no caso da abordagem de potencial local, a inclusão do potencial não-local requer o conhecimento do potencial de correlação, obtido via energia de correlação. Portanto, em ambos os esquemas deve-se, ou conhecer a energia de correlação e troca, ou conhecer a energia de correlação. Dentro da aproximação local para a densidade (LDA) a primeira parametrização para a energia de correlação foi obtida por Hedin e Lundqvist em 1971, onde não se levava em conta o spin do elétron.³⁴ Deve ser observado que até aqui não se falou do spin ao abordar a DFT. Pois os trabalhos de Hohenberg-Khon e Khon-Sham não levavam em conta o spin. A teoria de Hohenberg-Khon-Sham foi desenvolvida para spin nulo, exceto por uma pequena discussão da susceptibilidade de spin de um gás de elétrons uniforme feita por Khon e Sham.³³

Convém ressaltar que uma generalização direta da teoria de Hohenberg-Khon não é possível, pois no caso de spin não existe uma razão óbvia para se esperar uma relação única entre o potencial dependente de spin e a densidade de spin. No caso de uma partícula pode-se mostrar que há vários potenciais que dão a mesma densidade de spin. Esta situação foi resolvida por Barth e Hedin em 1972.³⁵ Eles generalizaram a discussão do estado fundamental feita por Khon e Sham, fornecendo assim um caminho para potenciais efetivos dependentes de spin e obtendo duas equações acopladas para as componentes espinoriais da função de onda. Não será discutida a abordagem de Barth e Hedin, apenas indica-se que deve-se agora considerar uma densidade $\rho^{(+)}$ de elétrons com spin $+1/2$ e uma densidade $\rho^{(-)}$ de elétrons com spin $-1/2$ o que leva a uma energia de correlação e troca por partícula, $\mathcal{E}_{xc}(\rho^{(+)}, \rho^{(-)})$, dependente das densidades de cargas $\rho^{(+)}$ e $\rho^{(-)}$. Neste caso, para variação lenta da densidade de carga pode-se escrever a energia de correlação e troca do sistema como,

$$E_{xc}[\rho] = \int [\rho_{(\vec{r})}^{(+)} + \rho_{(\vec{r})}^{(-)}] \mathcal{E}_{xc}(\rho^{(+)}, \rho^{(-)}) d^3r. \quad (45)$$

Esta é uma aproximação de ordem zero, onde termos contendo a derivada primeira da densidade e derivadas de ordens mais altas são ignorados e assim é denominada de aproximação local para a densidade de spin (Local Spin Density Aproximation – LSDA). Barth e Hedin (BH) obtiveram a primeira parametrização para a energia de correlação e troca, $\mathcal{E}_{xc}(\rho^{(+)}, \rho^{(-)})$. Posteriormente S. H. Vosko, L. Wilk e M. Nusair (VWN) em 1980³⁶ obtiveram uma parametrização para $\mathcal{E}_{xc}(\rho^{(+)}, \rho^{(-)})$ com maior grau de refinamento. Durante as décadas de 1980 e 1990 se fez um uso intenso das parametrizações de BH e VWN no cálculo da estrutura eletrônica de sólidos com métodos *ab initio*, via DFT.

Em 1992 J. P. Perdew e Y. Wang³⁷ abordaram sistemas com variação rápida da densidade e assim consideraram a expansão o da energia até primeira ordem na densidade, isto é, levaram em conta a

derivada primeira da densidade na expansão da energia de correlação e troca. Esta aproximação incluindo o gradiente é denominada de aproximação do gradiente generalizado (GGA). A aproximação de Perdew e Wang consiste numa extensão da aproximação desenvolvida por C. Lee, W. Yang e R. G. Parr (parametrização de Lee-Yang-Parr, LYP)³⁸ em fins da década de 1980. Isto significa levar em conta efeitos não-locais e a generalizações de Perdew-Wang e de Lee-Yang-Parr foram incluídas em cálculos de estrutura eletrônica de sólidos durante a década de 1990 bem como foram embutidas em cálculos de estrutura eletrônica molecular nesta época com a implementação da DFT em sistemas moleculares. Em 1993 A. D. Becke³⁹ propôs uma formulação para a energia de troca e correlação de maneira a ser definida em termos de uma mistura da energia de troca de Hartree-Fock e a energia de correlação e troca da DFT, por isso sendo denominados de funcionais híbridos. A aproximação de Becke para a energia de correlação e troca permite levar a diferentes formulações. Por exemplo, a energia de troca e correlação pode ser escrita por meio de três parâmetros em termos da energia de troca de HF e energia de correlação via VWN ou LYP.

Diferentes funcionais podem ser construídos da mesma forma variando a contribuição de cada um dos funcionais utilizados na mistura, através dos parâmetros ajustáveis. Porém a construção de funcionais não é uma tarefa trivial, pois não existe um formalismo exato para construí-los. Sendo estes parâmetros ajustados e testados, em muitos casos funcionam para um determinado sistema, porém para outro não.^{9,28} O grande impacto do DFT está relacionado com o fato de fornecer resultados superiores ao obtidos com HF a um custo computacional equivalente, às vezes inferior, e substancialmente melhor do que outros métodos que, como o DFT, também inclui correlação eletrônica.⁹

2.2.6. Conjunto de funções de base

A resolução da equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos, como se sabe, não é exata, para isto utilizam-se métodos de aproximação que usam funções tentativas para cálculo da energia, se uma destas funções tentativas for a função exata, ou se um conjunto de funções infinito for utilizado nos cálculos o valor exato é obtido, porém isto é impossível em cálculos reais.³¹ O tamanho e o tipo do conjunto de funções de base, além de influenciarem na precisão do

resultado, influenciam também no tempo computacional, que cresce como uma potência de N (N^2 , N^3 , N^4 ..) onde N é o numero de funções de base total, assim um pequeno conjunto implica num resultado rápido porém numa pobre descrição do sistema. O ideal é usar um conjunto de funções tão pequeno quanto possível desde que não comprometa a precisão do resultado, ou seja, utilizar conjunto de funções de base que forneçam resultados plausíveis ao sistema em estudo mas que tenha um custo computacional baixo, cálculos muito demorados com funções de bases grandes nem sempre são os melhores resultados para um sistema em particular.

2.2.6.1. Funções do tipo Slater e Gaussianas

Há dois tipos de funções de base (também chamadas de orbitais atômicos) que são comumente utilizadas em cálculos de estrutura eletrônica: orbitais do tipo Slater (STOs), Equação 46, e orbitais do tipo Gaussianas (GTOs), Equação 47,

$$S_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (46)$$

$$G_{nlm} = N_n r^{n-1} e^{-ar^2} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (47)$$

Embora as funções de Slater não apresentem nós radiais como as funções hidrogenóides, o cálculo da integral de multicentros nucleares não é preciso sendo mais simples se usar funções gaussianas. No entanto as gaussianas apresentam uma discrepância no comportamento em regiões onde $r \rightarrow 0$. Este problema pode ser superado ao se utilizar uma combinação linear de GTOs para descrever as funções de Slater.

A Figura 2-5 mostra como um orbital STO-1s pode ser modelado por uma combinação linear de três GTOs. Note que com três funções gaussianas a descrição próxima ao núcleo já se aproxima bastante do resultado fornecido por uma função STO.

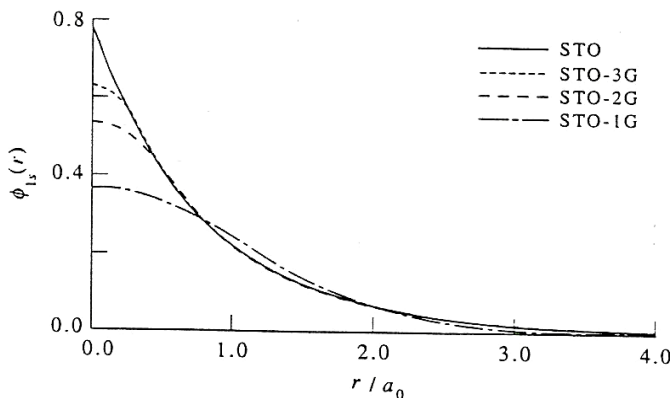


Figura 2-5: Uma função de Slater para orbital 1s sendo descrita por combinação linear de GTOs.

2.2.6.2. Classificação do conjunto de funções de base

Funções de Base Mínima: As denominadas funções de base mínima contêm o número mínimo necessário de funções de base para cada átomo, por exemplo: 1s para o hidrogênio; 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z para o carbono e assim por diante. As funções de base mínima usam orbitais do tipo atômico (funções hidrogenóides ou de Slater) com tamanho fixo. A base **STO-3G** é um conjunto de base mínima (embora não seja a menor possível) e usa 3 gaussianas primitivas por função de base, daí a sigla **3G**. A tabela a seguir apresenta as funções para a molécula de H₂O com a base **STO-3G**.

Átomo	Configuração	Número de funções
H	1s ¹	1 função s
H	1s ¹	1 função s
O	1s ² 2s ² 2p ⁴	2 funções s 3 funções p (p _x , p _y , p _z)

Funções obtidas para a molécula de H₂O com a base STO-3G.

Funções de valência desdobrada: A necessidade em se estabelecer funções que descrevam os mais variados tipos e formas de orbitais é suprida pela variação do expoente zeta das STOs. Através de uma combinação linear de funções com diferentes expoentes a função se torna mais flexível, gerando, por exemplo, uma STO “modificada” para o orbital $2s$:

$$\phi_{2s}^{STO}(r) = \phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_1) + d\phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_2) \quad (48)$$

Modificar o número de funções de base permite uma melhor descrição do sistema, uma vez que a distribuição eletrônica é diferente. Quando o número de funções é dobrado, usando-se dois expoentes de Slater diferentes, temos uma base duplo zeta (*Double Zeta*, *DZ*) onde se usa duas funções s para o hidrogênio ($1s$ e $1s'$), quatro funções s ($1s$, $1s'$, $2s$ e $2s'$) e dois conjuntos de funções p ($2p$ e $2p'$) para elementos da primeira linha. Quando o número de funções é triplicado, usando-se três expoentes de Slater diferentes, temos uma base triplo zeta (*Triplo Zeta*, *TZ*), ou seja, são usados seis funções s e três funções p para os elementos da primeira linha, e assim por diante. Em geral se adota a base de valência desdobrada (*Split Valence Basis*) onde os orbitais mais internos (de caroço) são descritos por uma única função e os orbitais externos dos elétrons de valência são descritos por duas ou mais funções. Assim para os elétrons de caroço é usada uma base mínima e para os de valência usa-se *DZ* ou *TZ*. Outras modificações da função podem ser feitas, ou adicionadas, como é o caso de funções de polarização e funções difusas. A tabela a seguir mostra as funções para a molécula de H_2O com as bases duplo e triplo zeta.^{28,29}

Átomo	Configuração	Número de funções
H	$1s$	2 funções s
H	$1s$	2 funções s
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	1 função s (orbital interno) 2 funções s (orbital de valência) 6 funções p (p_x , p_y , p_z) (valência)

Número de funções obtidas para a molécula de H_2O com a base *DZ*.

Átomo	Configuração	Número de funções
H	¹ 1s	3 funções <i>s</i>
H	¹ 1s	3 funções <i>s</i>
O	² ² ⁴ 1s 2s 2p	1 função <i>s</i> (orbital interno) 3 funções <i>s</i> (orbital de valência) 9 funções <i>p</i> (<i>p_x</i> , <i>p_y</i> , <i>p_z</i>) (valência)
Número de funções obtidas para a molécula de H ₂ O com a base TZ.		

Funções de polarização: conjuntos de funções de base de valência desdobrada permitem mudar o tamanho dos orbitais, mas não a sua forma. As funções de polarização removem esta limitação adicionando orbitais com momento angular além do que seria necessário para a descrição do átomo no estado fundamental. Assim funções *p* são adicionadas a orbitais *s*, funções *d* são adicionadas a orbitais *p* e funções *f* são adicionadas a orbitais *d*.

Funções difusas: representadas pelo símbolo “+” são funções com expoentes pequenos, desta forma o decaimento exponencial é mais suave e podem abranger de maneira mais adequada regiões distantes do núcleo, regiões de interesse na química, pois as ligações envolvem elétrons de valência, as difusas são importantes na descrição de ânions, átomos moles e estados excitados. O conjunto especificado com ++ (duplo +) adiciona funções difusas aos átomos de hidrogênio também.

Há vários tipos de conjuntos de funções de base, porém neste trabalho será dada ênfase ao conjunto de funções desenvolvido por John A. Pople e colaboradores⁴⁰, uma vez que os cálculos deste trabalho foram realizados com estas funções.

2.2.6.3. Conjunto de funções de Base de Pople

As bases projetadas por Pople⁴⁰ são do tipo *k-nlmG*, onde *k* é o número de gaussianas usadas para descrever os orbitais de caroço; o hífen significa que a base é uma *split Valence*, que há divisão na descrição

dos orbitais de valência; n_{lm} é o número de funções em que os orbitais de valência são divididos. E a letra G indica que são funções gaussianas.

3-21G é uma base do tipo *Double Split Valence* onde os orbitais de caroço são descritos por três gaussianas (GTOs), a parte interna dos orbitais de valência é representado por duas GTOs e a parte externa por uma GTO. A base 3-21G tem o mesmo número de GTOs primitivas que a STO-3G, porém é muito mais flexível.

6-311G é uma base do tipo *Triple Split Valence* onde os orbitais de caroço são descritos por seis GTO, a parte interna dos orbitais de valência é representado por três GTO e a partes externas por uma GTO.

6-31++G(d,p) uma base do tipo *Double Split Valence* com adição de funções difusas nos átomos pesados e no hidrogênio, incluindo funções de polarização, isto é, com orbitais 3d adicionados aos orbitais 2p de átomos pesados e adição de orbitais 2p ao orbital 1s do hidrogênio.

2.3. Índices de Ligação de Wiberg

2.3.1. Densidade eletrônica

A Química Quântica permite, a princípio, o cálculo das propriedades de sistemas moleculares. Naturalmente além das propriedades termodinâmicas e estruturais, a Química Quântica fornece propriedades que dependem da distribuição eletrônica. Assim pode-se conhecer, por exemplo, a densidade eletrônica em cada ponto r , ou $\rho(r)$,

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\Psi_i(\vec{r})|^2, \quad (49)$$

e expandindo o orbital molecular Ψ_i (equação 19) vem,

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} C_{\mu i} \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\mu}(\vec{r}) + 2 \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{\mu=1}^k 2 \sum_{\nu=\mu+1}^k C_{\mu i} C_{\nu i} \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}), \quad (50)$$

ou, em termos de matriz densidade, $P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} C_{\mu i} C_{\nu i}$,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^k P_{\mu\mu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\mu}(\vec{r}) + 2 \sum_{\mu=1}^k \sum_{\nu=\mu+1}^k P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}). \quad (51)$$

Esta densidade eletrônica pode ser visualizada de várias formas. Uma forma é a construção bidimensional que mostra as linhas de igual densidade eletrônica, isto é, “linhas de nível” de densidade eletrônica. Outra maneira de se representar a densidade eletrônica é através de projeção isométrica ou mapeamento de relevo, que fornece uma visão tridimensional da densidade eletrônica onde a altura acima do plano representa o valor da densidade.^{29,41}

2.3.2. Ordens de Ligação

Da mesma forma que as cargas líquidas, a ordem de uma ligação não tem um operador correspondente (não é um observável quânto-mecânico) e, portanto, vários métodos podem ser propostos para calcular estes parâmetros. Wiberg (1966) sugeriu um índice de ligação, para dois átomos A e B pertencente à molécula dado por,

$$W_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} |P_{\mu\nu}|^2, \quad (51)$$

onde $P_{\mu\nu}$ são os elementos da matriz densidade. É natural que haja uma relação entre a densidade eletrônica entre núcleos e o comprimento de ligação como existe uma correlação entre comprimento de ligação e ordem de ligação. Comprimentos de ligação ficam menores à medida que a ordem de ligação aumenta. A ordem de ligação está estreitamente relacionada ao conceito de ligação química, entendida como compartilhamento de elétrons por um par de átomos, pois expressa a densidade de carga entre um par de átomos qualquer em uma molécula. O conceito de ordem de ligação ou índice de ligação é particularmente útil na descrição de estruturas de transição, onde as ligações estão sendo

quebradas e formadas. Neste caso a ordem de ligação pode fornecer uma medida da extensão da reação em diferentes ligações.⁴¹

2.4. Otimizando geometrias e localizando geometrias de Transição

Através da aproximação de Born Oppenheimer que separa o movimento dos elétrons e dos núcleos, este último pode ser representado por uma superfície de energia potencial (PES-*Potential Energy Surface*). Em uma superfície como esta, há vários pontos estacionários com gradiente de energia igual a zero.⁴² Estes pontos podem representar a geometria de reagentes, produtos, intermediários e pontos de sela (estados de transição), como mostra a Figura 2-6.⁴³

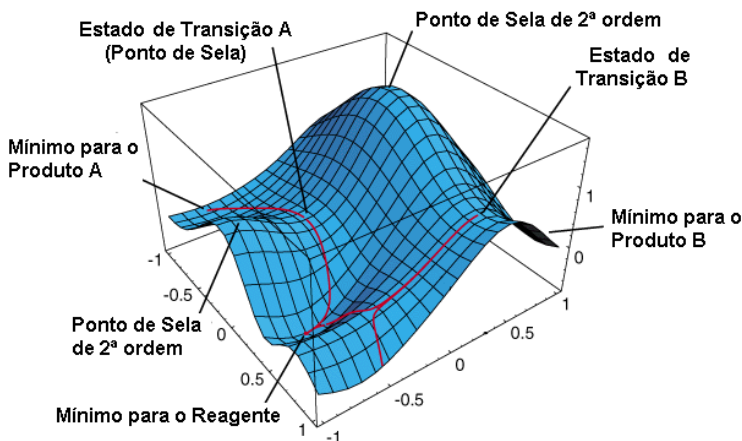


Figura 2-6: Exemplo de Superfície de Energia Potencial .

Em casos de sistemas pequenos, com poucos graus de liberdade, é possível efetuar uma varredura e localizar os pontos por inspeção visual, o mesmo não sendo válido para sistemas moleculares com muitos graus de liberdade.⁴² Assim outros métodos são necessários para a localização de geometrias que representam o caminho de uma reação.⁴³ Um ponto estacionário é aquele em que a derivada primeira da energia

potencial (conhecida como gradiente) é igual a zero e também onde as forças são iguais a zero,

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = \frac{\partial E}{\partial q_2} = \dots = 0. \quad (52)$$

Todas as otimizações levam a um ponto estacionário, porém nem sempre são os pontos desejáveis.⁴³ A otimização da geometria começa com uma geometria de entrada (*input*), o programa inicia alterando esta geometria, os gradientes são computados e indicam assim a direção onde a energia tende a diminuir bem como a inclinação do decaimento. Dependendo de quão distante de um mínimo desejável estiver o *input*, mais difícil será a convergência da geometria à essa estrutura, pois os algoritmos de otimização não sobem barreiras, como mostra a Figura 2-7. A estrutura otimizada é sempre a do mínimo mais próximo à estrutura de partida (*input*).⁴³

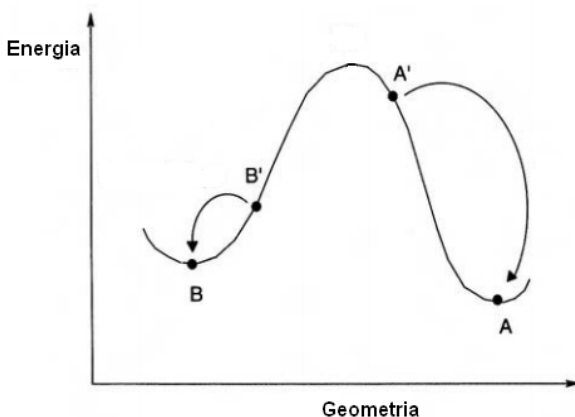


Figura 2-7: Ilustração do procedimento de um algoritmo de otimização de geometria.

A dificuldade encontrada na otimização de estruturas de mínimo, ou na busca por um mínimo global, ocorre também para localização de estruturas de transição, ou pontos de sela. Estas geometrias são mais difíceis de encontrar, pois são geometrias de máximo em uma PES, máximo em uma direção e mínimo em todas as outras. Nestes casos

computa-se a derivada segunda da energia que deve ser positiva para todo valor de q exceto ao longo da coordenada de reação. Deve ser calculado ao fim da otimização o valor da derivada segunda da energia com respeito às coordenadas moleculares escrevendo assim a matriz de constantes de forças, a matriz Hessiana.

Numa geometria de mínimo os autovalores da matriz Hessiana são todos positivos, ou seja, tem todos os modos normais de vibração positivos, e para cada modo existe uma força restauradora como uma mola. Já uma geometria que representa um ponto de sela de primeira ordem, que é o estado de transição (TS), possui um modo de vibração diferente correspondente à coordenada de reação. O TS tem apenas um único valor negativo de constante de força (autovalor negativo da matriz Hessiana). Uma vez que a frequência é dada pela raiz quadrada da constante de força, vemos que um estado de transição é caracterizado por possuir apenas um único valor de frequência imaginária correspondente a coordenada da reação. Para pontos de sela de ordem n tem-se n frequências imaginárias.⁴³

Existem metodologias implantadas nos pacotes computacionais que facilitam a busca pelo TS como SCAN, QST2 e QST3 que são as mais utilizadas. Na rotina SCAN, faz-se uma varredura, vários cálculos de otimização, aproximando uma molécula da outra, neste caso o nucleófilo do eletrófilo, utilizando as palavras chaves *opt=modredundant*, assim constrói-se um gráfico de energia versus coordenada (distancia por exemplo), e utiliza-se então a geometria de mais alta energia desse calculo, e a partir dela faz-se o cálculo de otimização com TS. Nas sub-rotinas QST2 e QST3 que são derivadas do método STQN (*Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton*) onde o estado de transição é localizado através de uma abordagem de transito quadrática sincrônica, e em seguida usa-se um autovetor quase-Newton para seguir e concluir a otimização. Quanto à minimização, realiza otimizações por padrão usando coordenadas internas redundantes. Este método irá convergir de forma eficiente para a estrutura de transição real usando uma estimativa empírica das estruturas de Hessianas e de partida. É necessário que haja no input as opções QST2 e QST3 para palavra chave *opt*, assim são requeridas duas especificações da molécula: reagentes e produtos, para o QST2. Para o QST3 são necessárias três especificações: reagentes, produtos e uma estimativa da geometria de transição.¹⁰

O caminho de mais baixa energia que liga dois mínimos é chamado de coordenada de reação ou coordenada intrínseca de reação, IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*), sendo o caminho a ser seguido

pela molécula ao ir de um mínimo para outro, conforme mostra a linha em vermelho da Figura 2-6. Ao localizar uma geometria de estado de transição um cálculo IRC deve ser realizado para comprovar que este ponto de sela conecta os dois mínimos desejáveis, as duas geometrias que realmente representam reagentes e produtos da reação.^{42,43}

3. OBJETIVOS

3.1 *Objetivo Geral*

Elucidar o mecanismo de transesterificação de triglicerídeos catalisado por ácido sulfúrico, através de cálculos de estrutura eletrônica moleculares, de um sistema representativo com apenas quatro carbonos ao invés de dezoito que é uma das possíveis cadeias alquílicas de um triglicerídeo que compõe óleos vegetais. Utilizando para isto métodos *ab initio* e Teoria Funcional da Densidade (DFT) com correções de energia de correlação através do método MP2 e correções da energia térmica para a obtenção das energias de Gibbs.

3.2 *Objetivos específicos*

A idéia central do trabalho foi dividida nas seguintes partes:

- Focar o estudo na última etapa da reação que é a conversão do MAG do ácido butírico em uma molécula de etanoato de butila (BD) e glicerina.
- Após concluir os cálculos para o monoglicerídeo, proceder da mesma forma para o sistema expandido que é o TAG e dessa forma calcular todos os caminhos que a reação pode seguir para a conversão do TAG à três moléculas de BD e GLI.
- Associar os resultados obtidos sobre o mecanismo da reação à possíveis fatores que podem colaborar para a aceleração da reação quando assistida por micro-ondas.

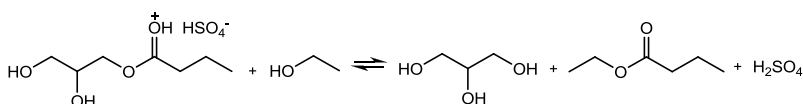
4. METODOLOGIA

Todos os cálculos foram efetuados com a utilização do programa Gaussian03⁸, instalado no cluster “Minerva” do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina e utilizando o programa Gauss View⁸ para visualização das geometrias.

- Localizar os mínimos nas superfícies de energia potencial para reagentes e produtos, inicialmente para MAG e posteriormente TAG e DAG.
- Confirmar as geometrias de mínimo a partir de cálculos de frequência.
- Localizar os pontos de sela que representam as geometrias de transição de interesse para a reação, e confirmá-las a partir de cálculo de frequência. Utilizando para isto rotinas de cálculos como SCAN, QST2 e QST3.
- Através de cálculos de IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*) confirmar se estes pontos de sela conectam os mínimos de interesse
- Utilizando cálculos *single point* MP2/6/31G(2d,P) para desta forma acessar a energia de correção e troca.
- Cálculo das barreiras energéticas com valores termoquímicos de energia livre de Gibbs.
- Análise das ordens de ligação para avaliar o grau de formação e quebra de ligações nas estruturas de transição e mínimos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo é dividido em duas partes fundamentais: a primeira mostra os resultados obtidos para o mecanismo da última etapa da transesterificação que é a conversão do MAG do ácido butírico em butanoato de etila e glicerina conforme Equação 5-1,



Equação 5-1: Etanólise do monoglicerídeo do ácido butírico na presença de ácido sulfúrico.

Ambos os conjuntos de funções de base 6-31+G(d,p) e 6-31G(2d,p) foram utilizados para os cálculos HF e para os cálculos DFT apenas o último conjunto foi utilizado para investigação da reação de conversão do MAG em fase gasosa. Nesta etapa foram abordados três possíveis formas de conversão: 1) reação de transesterificação do MAG não catalisada, a fim de verificar a influência do catalisador; 2) o mecanismo catalisado por ácido sem a presença da base conjugada do ácido sulfúrico e 3) o mecanismo de transesterificação catalisado por ácido com a presença da base conjugada, o contra íon HSO_4^- .

A segunda parte consiste nos resultados obtidos para a transesterificação do sistema completo, TAG, catalisado por ácido e sem a presença do contra-íon, onde foram realizados somente cálculos B3LYP/6-31G(2d,p).

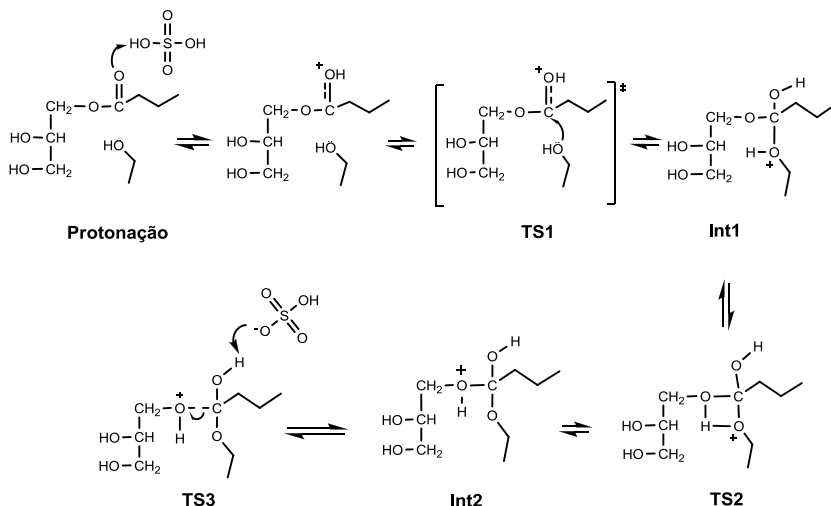
A modelagem da transesterificação abordando glicerídeos de cadeia curta é justificada pelo elevado custo computacional que é necessário ao utilizar níveis moderados da teoria para cálculos com glicerídeos de cadeia longa. Cálculos HF STO-3G¹² mostram que o tamanho da cadeia tem influência desprezível nas energias de ativação, resultando em pequenas mudanças nas densidades de carga e na geometria nas regiões em torno do carbono carbonílico, que é o sítio ativo da reação.

Todos os resultados foram obtidos em fase gasosa e apresentam correções térmicas que incluem automaticamente as correções da

energia do ponto zero (ZPE - *Zero-point energy*), dados estes retirados diretamente do arquivo de saída (*output*) do cálculo de frequência. Após a convergência, a partir da geometria otimizada, foram realizados cálculos incluindo teoria de perturbação de segunda ordem, isto é, cálculos MP2/6-31G(2d,p). Os cálculos MP2 foram *single point* assim chamados, pois foram realizados com a geometria molecular otimizada tomada como fixa, desde que o objetivo é obter a correção na energia da estrutura otimizada, ou seja, acessar as correções da energia de correlação eletrônica.

5.1. *Mecanismos de conversão do MAG em uma molécula de etanoato de butila e glicerina.*

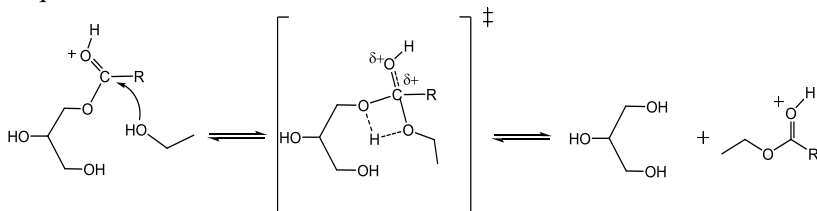
A equação 5.1 representa a etanólise do MAG na presença de H_2SO_4 , em um primeiro momento considerou-se que a reação procederia via um mecanismo por passos, com formação de um ou dois intermediários tetraédricos. Esta abordagem baseou-se no fato de que vários mecanismos tem sido obtidos para hidrólise ou alcoólise de ésteres^{44,45} um deles utilizando um nível de teoria bastante elevado, isto é, cálculos MP2/6-31+G(d,p),⁴⁶ sendo que a maioria destes estudos mecanísticos reportam a formação de intermediário(s) com um mínimo na PES. Ademais a alcoólise alcalina de monoacilglicerídeos ocorre via mecanismo por passos^{44,45} e a hidrólise alcalina de estéres em fase gasosa tem sido investigada teoricamente com métodos *ab initio* onde o caminho da reação e barreiras de energia de mecanismos por passos foram obtidos.^{45,47,48} Portanto, seguindo a percepção também encontrada em livro texto⁴⁹, onde sugere-se que a presença de uma espécie tetraédrica é regra para que uma transferência acílica aconteça, e que o mecanismo do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$ ocorre somente em situações excepcionais, várias tentativas foram realizadas com o intuito de se obter as estruturas de transição e intermediários pertinentes a transesterificação ácida tomada como uma reação por passos, Esquema 5.1, conforme encontramos, com abundância, na literatura.⁵⁰⁻⁵¹



Esquema 5-1: Geometrias de mínimos e estados de transição assumidos primeiramente como geometrias pertencentes ao mecanismo de transesterificação ácida.

Várias tentativas foram realizadas para a reação não-catalisada e catalisada (com e sem a presença do contra íon), com o objetivo de localizar geometrias intermediárias como pontos estacionários na PES, caracterizando mínimos locais. Apesar de exaustivas buscas por estados de transição, utilizando métodos de cálculo QST3 e QST2, com intuito de encontrar geometrias para um mecanismo por passos como mostrado no Esquema 5-1, os estados de transição TS1 e TS3 não foram encontrados e para nossa surpresa todas as tentativas de formar os intermediários tetraédricos Int1 e Int2 não resultaram em geometrias estáveis. Mesmo após tentativas em otimizar as geometrias TS1, TS3, Int1 e Int2 com as várias funções de base e métodos (HF e DFT) utilizados nesta primeira etapa, nenhuma destas geometrias foram localizadas como mínimos ou ponto de sela na PES. A geometria TS1 sempre apresentava duas ou mais frequências imaginárias, indicando ser um ponto de sela de segunda ordem ou ordem superior, não sendo assim um estado de transição, pois este deve apresentar apenas uma frequência imaginária. A geometria Int1 sempre se deslocava para os reagentes e a geometria Int2 em direção aos produtos. Resultados surpreendentes,

pois se esperava localizar o Int 1 como um mínimo local representando a geometria de um intermediário tetraédrico, porém este não foi encontrado nos cálculos realizados em fase gasosa. A conclusão que se chega, é que o mecanismo procede de forma concertada, com um único estado de transição, nomeado neste esquema como TS2, e é ilustrado no Esquema 5-2.



Esquema 5-2: Mecanismo obtido para reação de transesterificação MAG do ácido butírico. (R=Butil).

A questão relacionada ao fato de uma reação proceder por meio de um mecanismo por passos ou concertado foi abordado com clareza por Jencks.^{52,53} O estado de transição de um caminho concertado pode ser igual a um dos estados intermediários de um caminho por passos, e este estado de transição pode apresentar ligações fortes ou fracas, os quais são referidos, portanto, como estados de transição fechados, que apresentam ligações fortes, ou estados de transição abertos que tem ligações fracas. Se um estado de transição ocorre com um maior grau de quebra de ligações do que o grau de formação de ligações, de acordo com Jencks, este TS pode ser tomado como um estado de transição ‘explodido’, o qual é estabilizado pelas interações com os grupos de ataque e saída.^{26,52}

Uma reação concertada envolve a formação e a quebra de duas ou mais ligações que ocorrem simultaneamente à medida que a reação procede. Portanto, não existe intermediário discernível, com um tempo de vida finito, ao longo do caminho da reação. A questão se a alcoólise de ésteres pode ou não ser concertada foi abordada por vários grupos de pesquisadores e apoio experimental para um mecanismo concertado de transferência acílica tem sido evidenciado. Inicialmente William⁵⁴ desenvolveu uma teoria predizendo quando a alcoólise de ésteres é concertada e quando ela procede por meio de mecanismo por passos via intermediário tetraédrico, e estudos experimentais⁵⁵ confirmam mecanismos concertados para a transferência de grupos acila em

solução. Guthrie²⁶ propôs um mecanismo concertado para a alcoólise de certos ésteres e Brauman e colaboradores²⁷ concluíram que para reações em fase gasosa uma estrutura tetraédrica não é encontrada como um mínimo, e sim como um ponto de sela na PES. Mais recentemente Fox *et al*²⁵ realizaram um estudo *ab initio* abordando a questão se a adição nucleofílica a grupos carbonílicos de cloretos de acila, ésteres e anidridos envolve um caminho de adição-eliminação ou procede via um mecanismo concertado tipo S_N2 com ausência de intermediário tetraédrico. Os resultados encontrados corroboraram sugestões anteriores de que a metanólise do cloreto de etanoila e do acetato de metila protonado não ocorre por meio do (geralmente aceito) caminho de adição-eliminação.⁵⁶

O mecanismo obtido para a última etapa da transesterificação, conversão do MAG a uma molécula de etanoato de butila e GLI, é mostrado no Esquema 5-2. Este mecanismo é do tipo concertado S_N2, onde o estado de transição leva a formação direta aos produtos. Simultaneamente à aproximação do etanol ao carbono carbonílico há a transferência do próton do oxigênio do álcool para o oxigênio da GLI. Como mencionado anteriormente, a questão se a reação procede por um mecanismo concertado ou por passos foi estudada por Jencks.^{52,53} O estado de transição para um caminho concertado pode apresentar ligações fracas ou fortes os quais foram definidos como estados de transição abertos ou fechados, neste caso a geometria de transição que encontramos é do tipo explosiva (aberto)⁵² pois a análise da matriz de ordens de ligação mostra que há um maior grau de quebra do que de formação de ligações.

A seguir será apresentado os resultados dos sistemas estudados nesta primeira etapa. As características dos estados de transição encontrados são qualitativamente as mesmas do TS do Esquema 5-2. Apresentando é claro, algumas peculiaridades em função dos sistemas serem diferentes uns dos outros, com relação à espécie (MAG) estar ou não protonada, e a presença ou não da base conjugada do ácido sulfúrico. Do ponto de vista teórico, é importante verificar a existência ou não de um mecanismo de reação em fase gasosa que inclui a presença do contra íon. Desta forma a seguinte dúvida surge: esta reação irá proceder por um mecanismo por passos com formação de um intermediário tetraédrico ou por um mecanismo concertado? Baseando-se nos dados experimentais com catálise ácida assistidas por micro-ondas e sem micro-ondas as questões são: Qual o papel do ânion HSO₄⁻ neste mecanismo? A barreira energética será maior ou menor, comparada com a reação sem o ânion HSO₄⁻? E finalizando, a presença

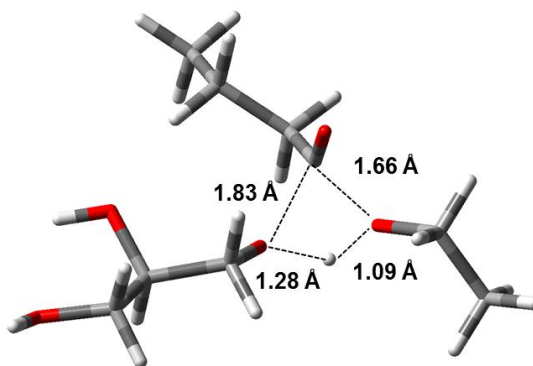
do ânion HSO_4^- exerce alguma influência no grau de quebra e formação de ligação no estado de transição? Para responder estas e outras questões os cálculos com a presença do ânion HSO_4^- foram efetuados.

5.1.1. Reação não-catalisada

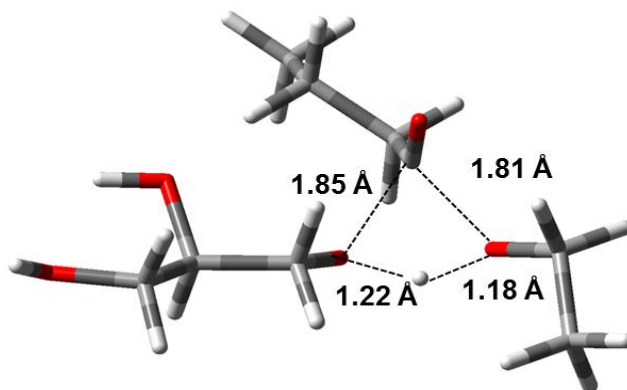
O mecanismo para a reação não catalisada foi estudado com conjunto de funções de base 6-31G(2d,p) com métodos HF e DFT e 6-31+G(d,p) apenas com HF, a fim de examinar o papel do catalisador na modelagem desta reação. Para isto foi considerado o MAG não protonado, e na busca por geometrias de transição para esta reação encontramos os estados de transição mostrados na Figura 5-1. As barreiras encontradas para esta etapa são mostradas na Tabela 5-1.

Tabela 5-1: Valores para energia de Gibbs de ativação ΔG^\ddagger e energia da etapa correspondente ΔG_{reac} .

	HF/ 6-31G(2d,p)	HF/ 6-31+G(d,p)	B3LYP/ 6-31G(2d,p)	MP2 6-31G(2d,p)/B3LYP
ΔG^\ddagger	67,85	73,80	37,75	33,70
ΔG_{reac}	-3,08	-0,17	-6,42	-7,82



a)



b)

Figura 5-1: Geometrias de transição da reação não catalisada obtida através de cálculos HF/6-31G(2d,p) a) e B3LYP/6-31G(2d,p) b). Átomos em branco (H), em vermelho (O) e em cinza (C).

A Tabela 5-1 mostra que a inclusão de funções difusas nas funções de base do método HF piorou os resultados, bem como os resultados obtidos via HF apresentam barreiras de energia elevadas quando comparadas aos resultados obtidos via método DFT. Nos estados de transição mostrados na Figura 5.1 o carbono carbonílico apresenta configuração do tipo sp^3 , com ângulos de ligação médio de $108,5^\circ$. Na geometria do complexo reagente este apresenta uma configuração do tipo sp^2 com ângulos médios de 120° (Anexo 1). A figura do estado de transição mostra a formação da ligação entre o nucleófilo e o carbono carbonílico e a quebra da ligação entre o carbono e o oxigênio da GLI, simultaneamente à transferência do próton, do nucleófilo (etanol) ao grupo de saída (GLI). Estes pontos de sela de primeira ordem possuem frequências imaginárias de 1417.12 cm^{-1} (cálculo HF) e 1138.61 cm^{-1} (cálculo DFT). Essas frequências são associadas ao movimento do próton do nucleófilo indo em direção ao oxigênio da GLI acompanhado de um leve movimento anti-simétrico do carbono carbonílico e um movimento simétrico dos oxigênios do grupo de saída e do nucleófilo.

A análise das ordens de ligação mostra que nos cálculos HF há um grau de quebra de ligação de 64% entre o oxigênio da GLI e a carbonila, e 50% de formação de ligação entre o oxigênio do etanol e a carbonila. Para cálculos DFT os percentuais são de 61% e 43% respectivamente. O fato da geometria obtida por DFT apresentar maior grau de clivagem da ligação O-H do etanol, e maior grau de formação entre este mesmo próton e o oxigênio da GLI, valores de 53 e 43% respectivamente contra 51 e 33% para o HF, faz com que o oxigênio do nucleófilo se torne mais negativo, desta forma na geometria DFT o etanol está mais “disponível” para o ataque à carbonila, reagindo de forma mais efetiva e com menor custo energético.

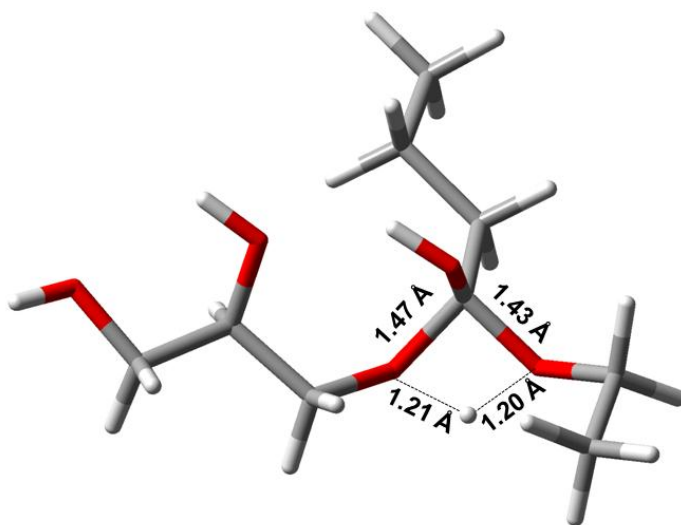
Assim, o mecanismo concertado obtido para transesterificação toma a vantagem em se acoplar a transferência do próton com os outros dois passos (formação de ligação e clivagem de ligação) evitando a desvantagem oriunda da mera adição das barreiras pertinentes a um mecanismo por passos em uma única barreira em um mecanismo concertado. Os TS obtidos e mostrados na Figura 5-1 apresentam características que permitem defini-los como do tipo explodido^{52,54} pois apresentam maior clivagem do que formação de ligações sendo estados de transição que são estabilizados por meio de uma interação simultânea com os grupos de ataque e de saída.

5.1.2. Reação catalisada sem a presença do contra-íon [HSO₄]⁻

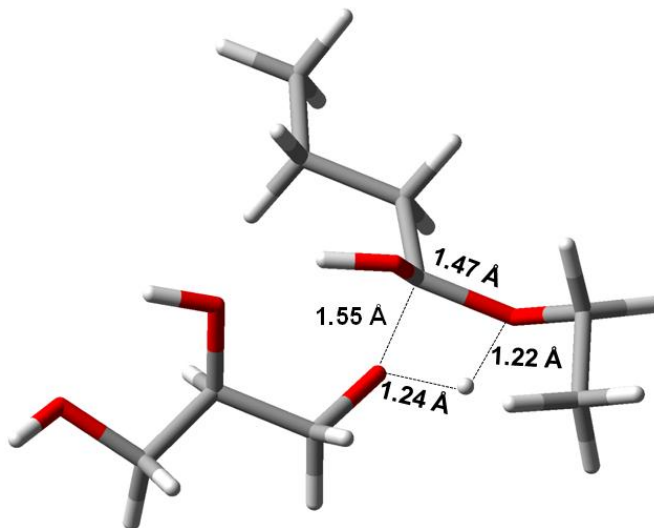
A reação catalisada sem a presença do contra íon também foi modelada, o que permite investigar se há uma relação entre a presença desta espécie e um possível abaixamento na energia de ativação ou até mesmo mudança no perfil mecanístico da reação. E permite também uma comparação com a reação não catalisada, verificando assim o efeito da protonação do oxigênio carbonílico no sítio ativo da molécula, o que certamente irá refletir em mudanças na energia de ativação bem como nas geometrias de transição. A Tabela 5-2 mostra os valores de energia de ativação para esta abordagem; de acordo com estes valores nota-se mudanças expressivas nas energias comparadas à reação sem catálise e a Figura 5-2 mostra as geometrias de estados de transição (TS) obtidas.

Tabela 5-2: Valores para energia de Gibbs de ativação ΔG^\ddagger e energia da etapa correspondente ΔG_{reac} .

	HF/ 6-31G(2d,p)	MP2 6-31G(2d,p)/HF	B3LYP 6-31G(2d,p)	MP2 6-31G(2d,p)/ B3LYP
ΔG^\ddagger	50,66	28,62	31,25	26,14
ΔG_{reac}	+1.24	-0.10	-2.43	-3.09



a)



b)

Figura 5-2: Geometrias de transição sem a presença do contra-íon, o TS a) foi obtido através de cálculos HF/6-31G(2d,p) e o b) B3LYP/6-31G(2d,p).

Uma forma de explicar qualitativamente o abaixamento na barreira energética quando se compara os valores entre a reação catalisada e a não-catalisada, pode ser obtida por meio da teoria dos orbitais moleculares. A análise espacial dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO das espécies MAG protonada e MAG não protonada, mostram que na espécie não protonada o LUMO está concentrado na região da carbonila Figura 5-3 (b), enquanto que na espécie protonada (d), ele se encontra espalhado por toda molécula. Mais atenção deve ser dada para o orbital HOMO. Este, na espécie protonada, se encontra espalhado pela GLI se estendendo muito pouco sobre o carbono carbonílico (c). E na não protonada o orbital além de estar sobre a GLI também apresenta uma concentração maior no carbono carbonílico (Figura 5-3 a) mais evidente do que no caso da protonada. Esta diferença na extensão espacial do HOMO sobre a carbonila por ser mais proeminente na espécie não protonada, provoca certa inibição ao ataque pelo HOMO do nucleófilo acarretando aumento da energia de ativação observada no caso da reação não catalisada.

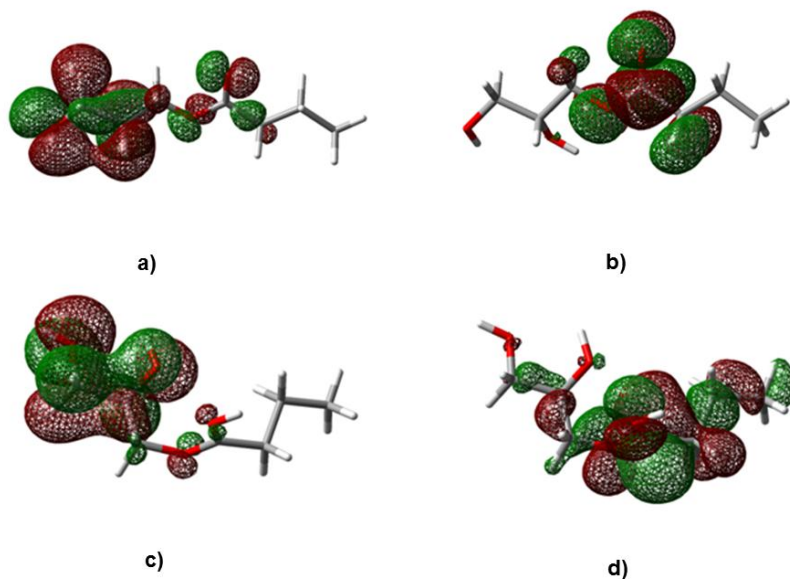


Figura 5-3: Orbitais de fronteira obtidos via cálculos B3LYP/6-31G(2d,p) para as espécies: MAG, a) HOMO e b) LUMO e MAG protonado, c) HOMO e d) LUMO.

A análise das ordens de ligação dos estados de transição obtidos e mostrados na Figura 5-2 revela, em contraste com a reação não catalisada, que há um menor grau de quebra de ligação entre o oxigênio da GLI e a carbonila, sendo o grau de clivagem de 64% na reação não catalisada, contra 37% e 42% de clivagem na reação catalisada, obtidos via cálculos HF e DFT respectivamente. O oxigênio do nucleófilo está mais fortemente ligado a carbonila com grau de formação de 65% (HF) e 60% (DFT). A quebra da ligação entre o próton e o etanol apresenta valores de 62% e 56% resultados HF e DFT respectivamente; e para a formação de ligação deste próton com o oxigênio da GLI os valores são de 38% e 44% HF e DFT respectivamente. Portanto na reação catalisada, o TS possui uma tendência a ser do tipo explodido, não tanto como na reação não catalisada, pois apresenta maior grau de ligação entre os grupos vizinhos, etanol e GLI, e um TS um pouco mais fechado do que na reação sem catálise. As frequências imaginárias encontradas

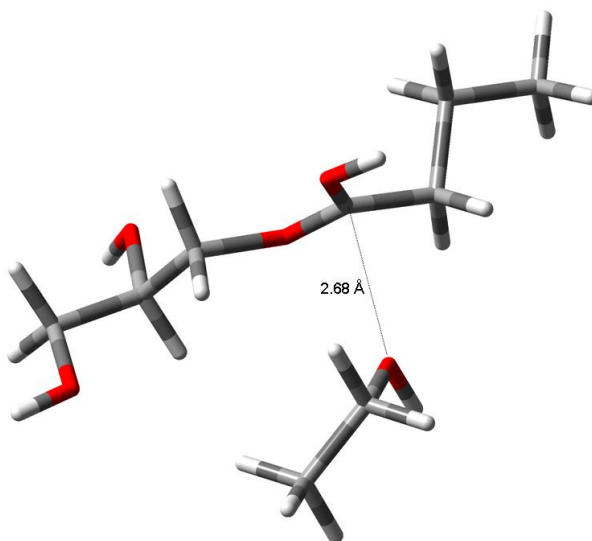
foram de 2002.67 cm^{-1} (HF) e $1.470.81\text{ cm}^{-1}$ (DFT), refletindo o fato que nos cálculos DFT o carbono carbonílico está mais fortemente ligado aos átomos vizinhos. Pois a frequência ν , é uma função inversa da massa que vibra, e desta forma, valores mais altos de frequência significam que massas menores estão vibrando. As características dessa vibração são similares as obtidas para cálculo sem catálise.

A protonação da carbonila rege todas essas diferenças observadas. Alguma densidade de carga associada à ligação C=O é usada pra formar a ligação O-H, a qual deve aumentar o caráter positivo do carbono carbonílico, fazendo com que este sítio ativo se torne mais suscetível ao ataque do nucleófilo. O fato de a carbonila estar protonada faz com esta perca seu caráter ressonante, seu caráter de dupla, ocasionado pelo aumento da ligação C=O. As ordens de ligação para a ligação C=O tem valores de 1,024 (HF) e 1,112 (DFT) e para a reação não catalisada 1,758 (DFT). Após a protonação, a carbonila com densidade eletrônica reduzida, ou deslocada para recepção do próton ácido, torna o carbono carbonílico mais suscetível ao ataque do nucleófilo, fortalecendo assim as ligações com os grupos vizinhos, isto é, apresentando ligações mais fortes com os grupos de entrada (etanol) e de saída (GLI) na geometria do TS em comparação a reação não catalisada. As ordens de ligação também mostram que simultaneamente à protonação há um aumento da ligação O-C e C-C o que torna o carbono carbonílico estericamente acessível ao ataque, o que é observado na geometria do complexo reagente (CR) mostrado na Figura 5-4.

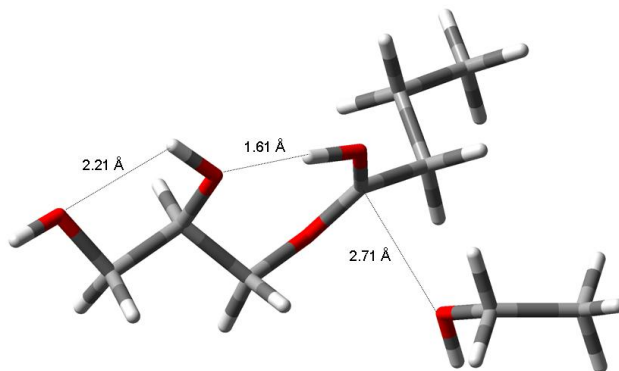
Foi observada durante a realização dos cálculos a importância em se localizar geometrias de mínimos que realmente correspondessem aos possíveis mínimos que reagem experimentalmente, ou seja, encontrar geometrias que fizessem uma conexão com a realidade reacional. Desta forma identifica-se alguns mínimos que possuíam valores de energia relativa cerca de 10 Kcal.mol^{-1} menores do que outras geometrias; foi verificado que estas geometrias possuíam uma estabilidade elevada devido à interações de hidrogênio intramolecular. A energia relativa entre as geometrias da Figura 5-4 é de $+12.10\text{ Kcal.mol}^{-1}$ (geometria a é 12 kcal.mol^{-1} maior que a b). Desta forma a energia necessária para transformar o complexo reagente da direita (b) em produto, é $12.10\text{ kcal.mol}^{-1}$ maior que seria necessário para geometria da esquerda (a), sem interações estabilizantes. Essa estabilização provocada pelas interações intramoleculares de hidrogênio, leva a uma certa inibição ao ataque nucleofílico, uma vez que há redução da densidade de ligação

entre o oxigênio carbonílico e o próton. O próton fica parcialmente ligado ao oxigênio carbonílico ativando menos o carbono carbonílico ao ataque do etanol, ou seja, a carbonila se torna menos positiva, ou em outras palavras, com maior densidade eletrônica.

Estabilizações deste tipo foram encontradas em todas as geometrias de CR e é facilmente explicada pelo fato do algoritmo do programa sempre buscar estruturas com o mínimo de energia possível relativa à geometria de entrada (mínimos locais), desta forma cabe ao usuário do programa saber escolher dentre os mínimos possíveis quais realmente são plausíveis para o mecanismo proposto. De acordo com esta realidade todas as energias de ativação deste trabalho foram calculadas a partir geometrias de CR sem ligações intramoleculares de hidrogênio.



a)



b)

Figura 5-4: Geometrias de complexo reagentes (CR) obtidos através de cálculos B3LYP/6-31G(2d,p), sem (a) e com (b) ligações de hidrogênio intramoleculares.

5.1.3. Reação catalisada com a presença da base conjugada do ácido sulfúrico (contra-íon $[\text{HSO}_4]^-$).

Foi modelado também o mecanismo da reação com a presença do contra íon $[\text{HSO}_4]^-$ utilizando três conjuntos de funções de base: HF/6-31+G(d,p) e HF/6-31G(2d,p) e B3LYP/6-31G(2d,p). Visando responder as questões levantadas acerca da participação do contra-íon. O perfil da reação apresentou as mesmas características para todos os conjuntos de funções utilizados, isto é, mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ e estados de transição (TS) com tendência a ser do tipo “explodido”. A Figura 5-5 mostra os estados de transição obtidos para a reação segundo os cálculos HF e DFT.

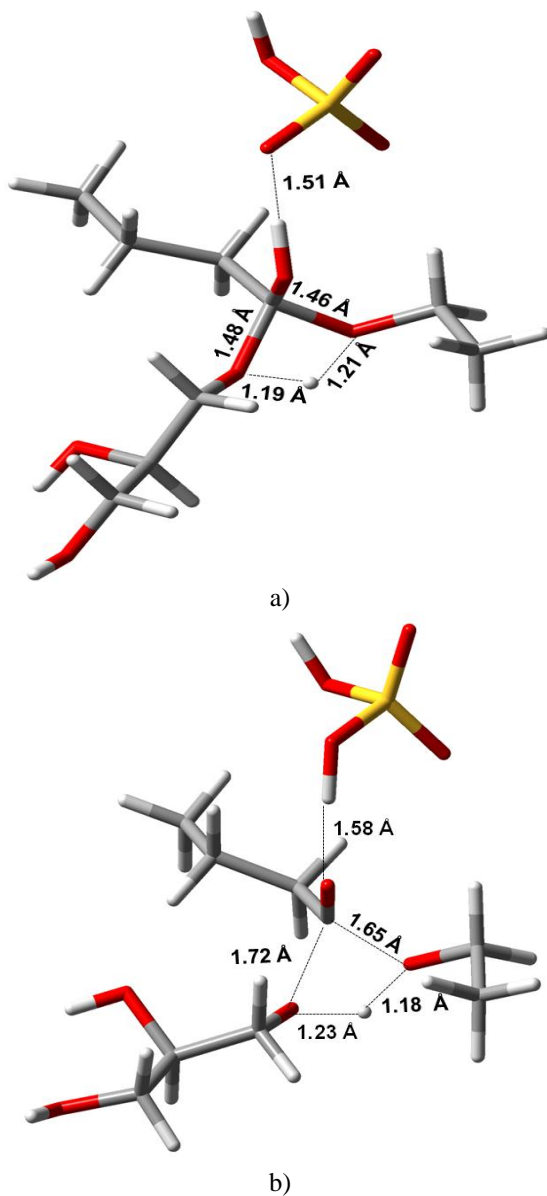


Figura 5-5: Geometrias de transição com a presença do contra-íon, o TS a) foi obtido através de cálculos HF/6-31G(2d,p) e o b) B3LYP/6-31G(2d,p). Átomos em branco (H), em vermelho (O), em cinza (C) e em amarelo (S).

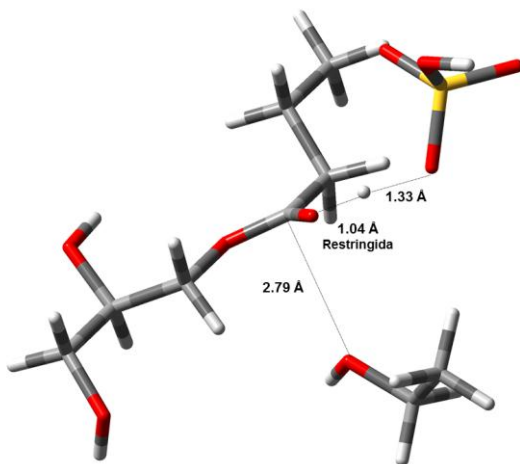
A Tabela 5-3 mostra os valores de ΔG^\ddagger e ΔG_{reac} para os respectivos conjuntos de funções de base e métodos utilizados.

Tabela 5-3: Valores para energia de Gibbs de ativação ΔG^\ddagger e energia da reação ΔG_{reac} (ou ΔG para a etapa considerada).

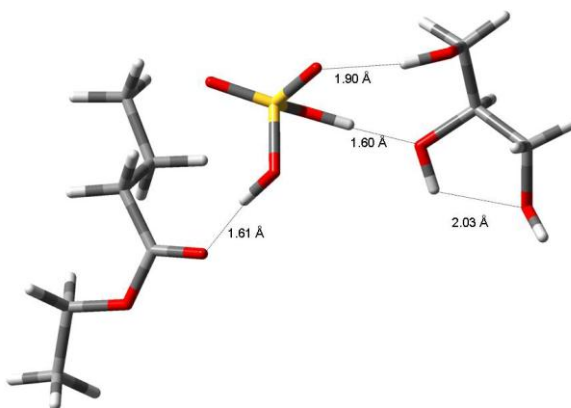
	HF/6- 31+G(d,p)	HF/ 6-31G(2d,p)	MP2 6-31G(2d,p) /HF	B3LYP 6-31G(2d,p)	MP2 6-31G(2d,p) /B3LYP
ΔG^\ddagger	58,42	61,85	42,26	32,19	30,62
ΔG_{reac}	-9,18	-11,19	-10,71	-16,30	-11,68

A barreira para este mecanismo foi construída com relação aos valores de energia para o CR (Figura 5-6a) para ambos os cálculos a ligação entre o oxigênio da carbonila e o próton C=O---H foram restringidas, “congeladas”, em um valor de 1,04 Å, um pouco maior do que representa uma ligação O-H (~0,97 Å). Isto foi feito para evitar que o próton migrasse para o contra íon. A geometria do complexo produto também é mostrada, Figura 5-6b, e nesta geometria o próton quase não apresenta ligação com o oxigênio carbonílico, apenas 12 % de ligação ainda restam. Somente nesta reação com inclusão do contra íon, o complexo produto possui a molécula do BD desprotonada. No cálculo das geometrias de transição mostradas acima, não houve restrição de nenhuma ligação, tanto que no TS com DFT o próton acaba ficando mais ligado ao contra íon que ao próprio oxigênio carbonílico. Embora o próton pareça estar totalmente desligado ele ainda apresenta 30% de ligação com o oxigênio da carbonila, e a barreira não apresenta valores discrepantes (com relação à reação catalisada sem contra íon) devido a esta tendência natural da geometria.

Com referência a diferença entre os métodos HF e DFT com o mesmo conjunto de funções de base (6-31G (2d,p)) esta pode ser explicada não só pelas maneiras distintas que cada método utiliza para obtenção da energia, como também pela diferença na geometria obtida pelos referidos métodos.



a)



b)

Figura 5-6: Geometria de complexo reagente (a) e complexo produto (b) obtida via cálculo B3LYP/6-31G(2d,p).

Na geometria HF o TS é mais fechado com relação ao não catalisado^{52,54} e com relação também ao TS DFT. Com menores comprimentos de ligação, cujas ordens ligação mostram um grau de quebra de 36,5% entre o oxigênio da GLI e a carbonila, e um grau de formação de 66,7% entre o oxigênio do nucleófilo e a carbonila, contra 56% e 54% obtidos por DFT respectivamente. A quebra da ligação entre o próton e o etanol apresenta valores de 58% (HF) e 49% (DFT) e para a formação de ligação deste próton com o oxigênio da GLI os valores são de 40% e 44% HF e DFT respectivamente. As frequências imaginárias referentes ao movimento do próton são de 1996,92 cm^{-1} (HF) e 1253,80 cm^{-1} (DFT). Estes valores refletem o fato que no TS HF o carbono carbonílico está ligado mais fortemente aos átomos vizinhos.

A diferença nas energias de ativação da reação catalisada e da não catalisada pode ser atribuída primeiramente a fatores, já mencionados, dos efeitos causados pela protonação da carbonila. A diferença entre a reação catalisada sem contra íon e a com contra íon é de apenas 4,34 kcal.mol^{-1} (HF) e 4,48 kcal.mol^{-1} (DFT). Não obstante neste nível de teoria, o cálculo permite acessar valores de energia de ativação que ainda são bastante superiores aos obtidos experimentalmente para conversão MG→GL (15,06 kcal.mol^{-1}).^{2,7}

Para alcançar valores de ativação mais próximos aos experimentais é necessário efetuar cálculos de elevado custo computacional, adicionando várias moléculas do solvente de forma explícita e então efetuar cálculos do tipo PCM (*Continuum Polarizable Model*) que inclui no método de campo auto-consistente a constante dielétrica do solvente como um contínuo no qual está inserida a cavidade com os reagentes como se fosse uma bolha de solvatação, acessando assim de forma mais abrangente e real os efeitos do solvente no sistema em estudo. Este tipo de cálculo não foi considerado no presente trabalho. Em solução o complexo reagente seria estabilizado pela solvatação do contra íon, por este e outros motivos considera-se somente os cálculos em fase gasosa.

5.1.4. Cálculos IRC

Os cálculos IRC são essenciais para a confirmação das geometrias de transição encontradas, pois é este cálculo que confirma se esta geometria realmente conecta os dois mínimos de interesse, CR e CP.

A Figura 5-7 é um exemplo de um gráfico de IRC similar ao obtido pelo programa Gauss View.

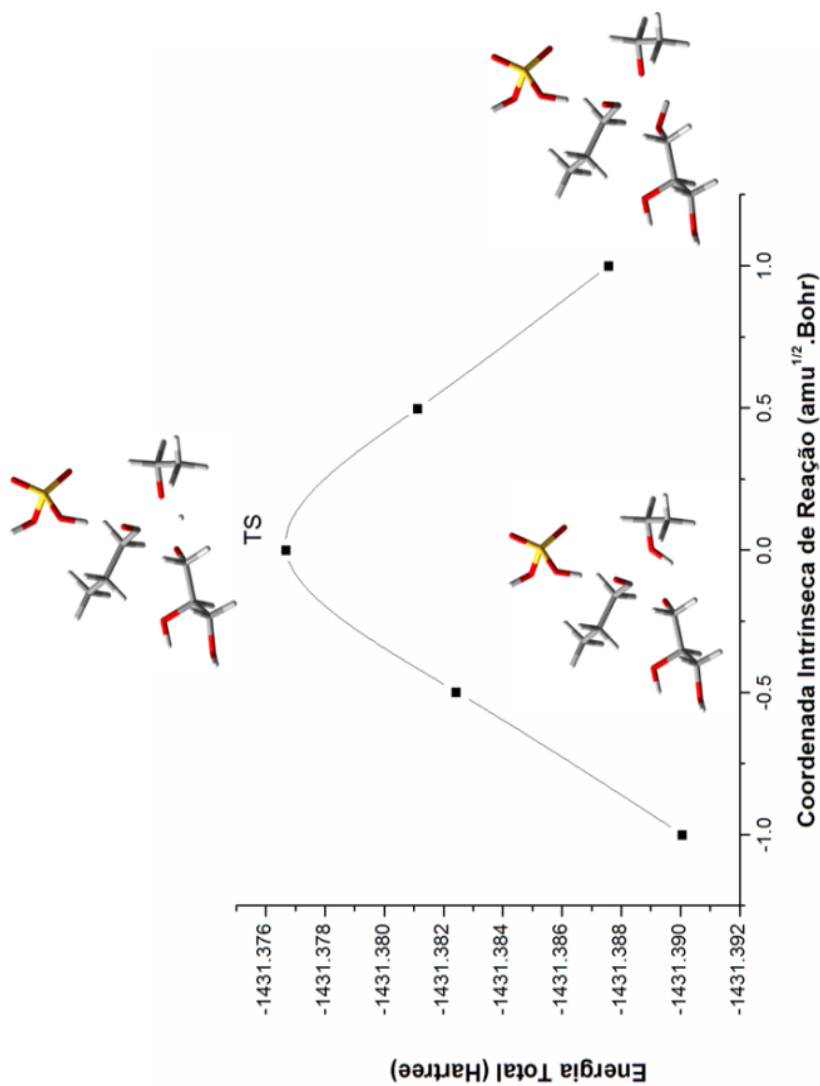


Figura 5-7: IRC para a reação catalisada com a presença do contra íon obtido através de cálculo B3LYP/6-31G(2d,p).

Este é o IRC obtido para o cálculo da reação catalisada com a presença do contra íon. A geometria da esquerda representa um mínimo local com geometria próxima à dos reagentes e a da direita dos produtos. Esta ordenação é um padrão do programa, onde para valores positivos de $\text{amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ se tem os “produtos” e para valores negativos se tem os “reagentes”. Com apenas alguns ajustes na geometria as pontas do gráfico rapidamente convergem para os mínimos de complexo reagente e complexo produto. O objetivo em mostrar o gráfico de IRC, se dá no fato de ilustrar a análise que se fez da quantidade de energia necessária para a migração do próton de um átomo para outro (do nucleófilo para o grupo de saída). No caso da reação catalisada com a presença do contra íon obtido por cálculo DFT, este valor é de 0.01090059 Hartrees, que representa $6.83 \text{ Kcal.mol}^{-1}$, ou 22% da barreira total de ativação ($30,78 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ é a barreira sem considerar as correções MP2 e correções térmicas, apenas o valor da energia eletrônica total).

Para a reação sem a presença do contra íon, essa transferência de próton representa 34,7% da barreira ($28,54 \text{ Kcal.mol}^{-1}$), e para a reação sem catálise representa apenas 14%, sendo todos estes dados obtidos por cálculos DFT, pois é o método que apresenta menores barreiras energéticas, mesmo quando não consideradas as correções de correlação eletrônica e correções térmicas.

A análise do percentual da barreira que representa apenas a transferência de próton se faz necessária ao se considerar efeitos de tunelamento, que podem alterar a energia de ativação efetiva. Uma vez que os efeitos de tunelamento são proeminentes em reações onde ocorrem trocas de prótons, podendo ser levado em conta nas reações catalisada por ácido. A correção para o tunelamento pode ser estimada pela expressão de Wigner, que fornece o coeficiente de transmissão dependente da temperatura em termos da frequência imaginária calculada para as geometrias de transição. Pequenas correções podem ser alcançadas como feitas recentemente por Zhan *et al*⁴⁵ e Arnaud *et al*⁵⁷, mas também há casos de falhas muito grandes ocorrerem devido ao fato de se negligenciar os efeitos de tunelamento na teoria do estado de transição para muitas reações moleculares.⁵⁸

A expressão de Wigner, $\chi_{(T)} = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu_i}{RT} \right)^2$, onde ν_i é a frequência

imaginária do estado de transição, pode ser aplicada quando a correção para o tunelamento é pequena e quando a região importante na PES é bem próxima do ponto de sela normal.⁵⁸ Uma correção pode ser estimada usando as frequências imaginárias dos estados de transição

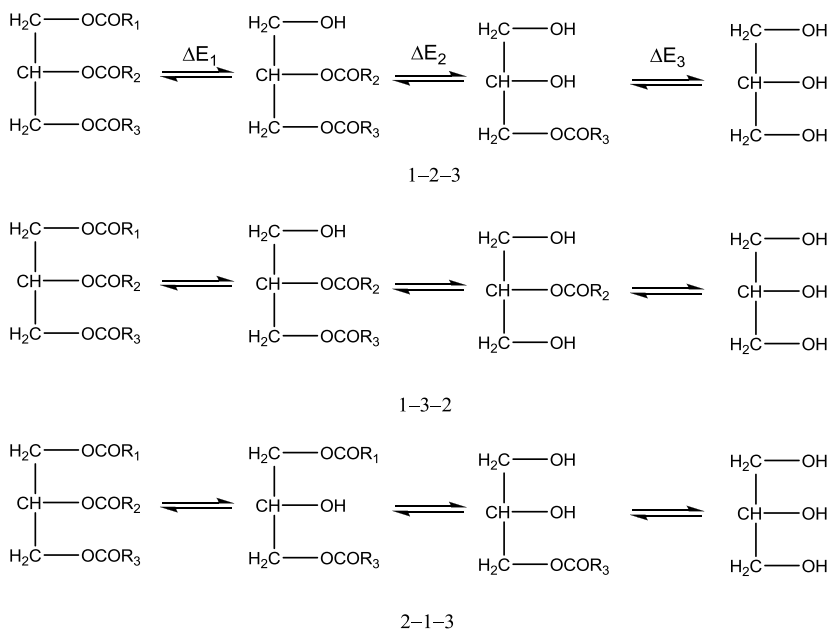
obtidos. Para frequência de $2002,67\text{ cm}^{-1}$ (com HF) e $1470,81\text{ cm}^{-1}$ (com DFT) obtidos para a reação com a presença do contra íon, a expressão de Wigner fornece valores de coeficientes de transmissão de 4,89 e 3,10 respectivamente. Usando a equação de Arrhenius para os valores acima, a correção do tunelamento representa uma redução na barreira de ativação na ordem de $\sim 1.0\text{ kcal.mol}^{-1}$ e $\sim 0.7\text{ kcal.mol}^{-1}$, respectivamente. Certamente esta abordagem simples não está levando em conta a superfície de energia potencial real nem tampouco os efeitos de tunelamento envolvendo transmissões quânticas através de barreiras de energias potenciais vibracionais.⁵⁸ Uma questão a ser respondida é sobre a influência no tunelamento (se houver) quando o ambiente reacional está sob efeito de um campo eletromagnético. Sabe-se que a reação de transesterificação catalisada por ácido e assistida por radiação de micro-ondas é muito mais rápida que a catalisada por base,^{4,6} sob as mesmas condições. Desta forma os resultados teóricos juntamente com os experimentais nos ajudam a obter alguma explicação qualitativa sobre o que causa tal aceleração da reação.

Primeiramente a alta permissividade dielétrica do ácido sulfúrico aumenta a absorção das micro-ondas levando a um rápido aumento da temperatura local. Por isso, os reagentes atingem um estado de energia mais alto e reagem mais rapidamente o que permite que a alta barreira energética seja superada, principalmente em reações que envolvem a transferência de próton, pois com massas menores a probabilidade do tunelamento aumenta. Com o aumento da energia, em regiões próximas ao estado de transição e no estado de transição o próton que está sendo trocado não está vinculado a nenhum átomo específico, e na presença de uma densidade de energia eletromagnética pode absorver energia o que contribui para aumentar a probabilidade de efeitos de tunelamento, implicando em uma redução da energia de ativação. Isto explica de forma qualitativa o porquê de reações de transesterificação catalisada por ácido e induzidas por micro-ondas apresentarem tempos reacionais mais baixos que o aquecimento convencional além de terem velocidades de reação bem maiores que no caso da transesterificação alcalina também assistida por micro-ondas. Vale ressaltar que no caso da catálise alcalina a reação não apresenta transferência de próton e por isso não surgem efeitos de tunelamento (que são mais pronunciáveis para pequenas massas).⁵⁹ Além disso, na catálise alcalina a permissividade dielétrica da solução é baixa, o que certamente contribui para explicar a baixa eficiência desta reação frente à catalisada por ácido sob micro-ondas. Para o caso da reação não catalisada dois fatores essenciais explicam a baixa eficiência desta reação quando assistida por micro-

ondas: a baixa permissividade dielétrica da solução e também a pequena contribuição da transferência do próton para a altura da barreira, apenas 14% comparada aos 35% obtidos para a reação catalisada por ácido, o que naturalmente minimiza os efeitos de tunelamento neste caso.

5.2. Mecanismo de conversão do TAG em três moléculas de Etanoato de Butila e glicerina.

O mecanismo para a transformação do TAG a três moléculas de BD e GLI é constituído por três etapas consecutivas e reversíveis. O Esquema 5-3 mostra os três caminhos de conversão investigados.



Esquema 5-3: Três diferentes caminhos para a conversão do TAG a BD e GLI.

Foi modelada apenas a reação apenas com o método DFT (B3LYP) e com conjunto de funções de base 6-31G(2d,p) adicionando as correções térmicas para a energia de Gibbs e correções MP2 para a energia eletrônica obtidas a partir de cálculos *single point*. Escolheu-se este método e conjunto de funções, pois foi o que apresentou o melhor desempenho com relação aos valores de energia, apresentando os menores valores de ΔG^\ddagger quando comparado com o método HF e outros conjuntos de funções de base utilizados neste estudo. A Tabela 5-4 mostra as barreiras obtidas para cada um dos caminhos ilustrados no Esquema 5-3, em adição, a Figura 5-8 mostra o perfil das barreiras energéticas obtidas para cada caminho em estudo.

Tabela 5-4: Valores de ΔG^\ddagger e ΔG_{etapa} para cada etapa, obtidos via cálculo B3LYP/6-31G(2d,p) e MP2/6-31G(2d,p).

Etapas	Caminho 1-2-3		Caminho 2-1-3		Caminho 1-3-2	
	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
TAG→DAG	32.73	28.76	33.11	26.75	32.73	28.76
ΔG_{etapa}	-34.76	-31.31	-29.78	-28.61	-34.76	-31.31
DAG→MAG	36.44	30.72	20.38	15.28	40.33	32.10
ΔG_{etapa}	-17.18	-14.57	-17.91	-15.74	-13.12	-11.10
MAG→BD+ GLI	31.25	26.15	31.25	26.15	28.49	23.41
ΔG_{etapa}	-2.46	-3.10	-2.46	-3.10	-8.40	-8.04

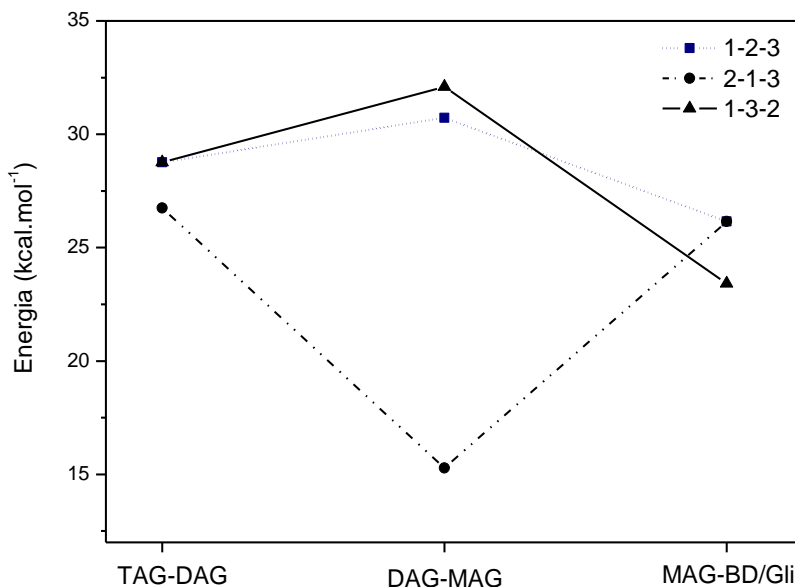
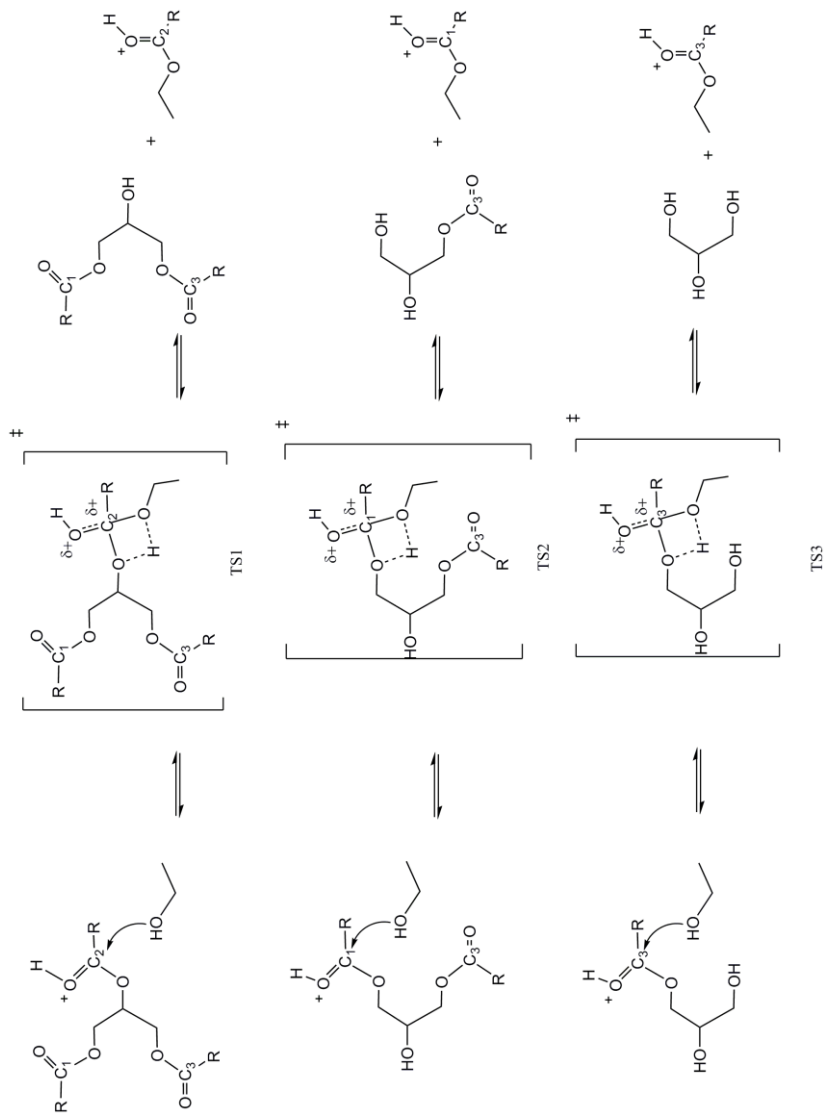


Figura 5-8: Barreiras energéticas para os caminhos de conversão do TAG para BD e GLI.

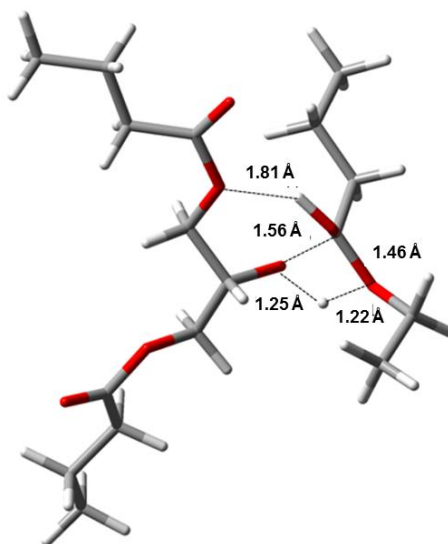
As geometrias de transição não apresentam diferenças significativas daquelas encontradas para o MAG catalisado sem a presença do contra íon, os estados de transição possuem as características de estados de transição do tipo “explodido” como visto para a conversão do MAG. As matrizes obtidas para as geometrias de transição dos três caminhos estudados são mostradas no Anexo 3. As ordens de ligação também são bastante similares as obtidas para a conversão do MAG.

De acordo com a Figura 5-8 e a Tabela 5-4, há uma competição entre os caminhos 2-3-1 e 1-3-2, no entanto o caminho de menor energia é o 2-1-3 (Esquema 5-4) onde há uma discrepância no valor para na segunda etapa, conversão do DAG→MAG.

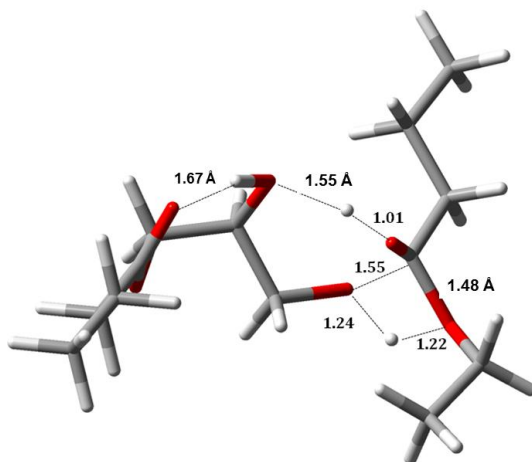


Esquema 5-4: Etapas que constituem o mecanismo de conversão do TAG pelo caminho 2-1-3.

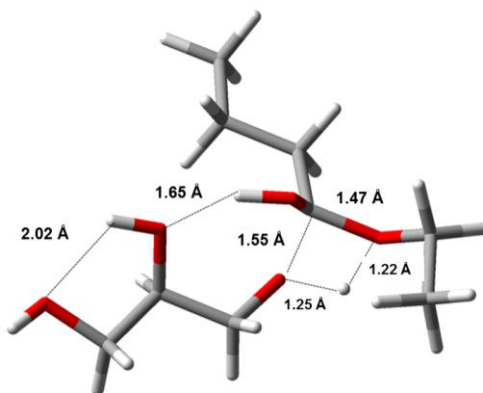
As ordens de ligação das geometrias de transição para conversão do TAG e DAG apresentam pequenas diferenças dos valores obtidos para o TS do MAG catalisado sem a presença do contra íon. Sendo os valores reprodutíveis em todas as etapas, fornecendo grau de quebra da ligação do oxigênio do grupo de saída e a carbonila na faixa de 52%, e a formação da ligação entre o oxigênio do etanol e a carbonila na ordem de 63% e quebra entre o próton e nucleófilo de 44% e formação entre o mesmo próton e o oxigênio do grupo de saída na ordem de 42%. Estando estas geometrias de transição um pouco mais abertas que as demais apresentadas, pois a quebra da ligação carbonila com o oxigênio do grupo de saída é cerca de 10% maior que na reação catalisada sem a presença do contra íon. No entanto atenção especial deve ser dada ao TS2 (conversão do DAG→ MAG), Figura 5-9b, pois este apresenta valor de energia cerca de 10 Kcal.mol⁻¹ inferior aos demais.



a)



b)



c)

Figura 5-9: Estados de transição encontrados para o caminho 2-1-3 por meio de cálculos DFT. a) representa TS1, b) TS2 e c) TS3.

Os comprimentos de ligação juntamente com as ordens de ligação mostram que nesta geometria o próton está mais desligado do oxigênio da carbonila em cerca de 20%, sendo compartilhado, por meio de uma ligação intramolecular, com um dos oxigênios do grupo de saída; desta forma a densidade eletrônica desta ligação é deslocada para fortalecimento da ligação com o etanol já parcialmente estabelecida. Esse compartilhamento do próton de maneira mais efetiva com outro oxigênio ocorre apenas nesta geometria, favorecida por efeitos estéricos.

Ao contrário do caso dos complexos reagentes (CR) onde a protonação da carbonila é essencial para o abaixamento da barreira energética, como observado em comparação com a reação sem catálise e como observado em CR com ligações de H intramolecular. Na geometria do TS quando mais desligado estiver o próton do oxigênio carbonílico, menor será a energia desta geometria, uma vez que a ligação com o nucleófilo já esta parcialmente estabelecida e o desligamento da ligação com o grupo de saída também é pronunciável. Geometrias de CR e CP otimizadas (Anexo 2).

As geometrias de transição mostradas na Figura 5-10 representam os estados de transição das conversões de TAG→DAG (Figuras 5-10a e 5-10d), DAG→MAG (Figuras 5-10b e 5-10e) e MAG→BD e GLI (Figuras 5-10c e 5-10f). Como dito anteriormente, estas geometrias de TS possuem o próton mais ligado a carbonila, não apresentando o desligamento deste próton como é observado para a geometria TS2 do caminho 2-1-3, desta forma não se observa redução na barreira de energia nestas geometrias.

Freedman em um estudo sobre a cinética da transesterificação ácida para óleo de soja obteve valores de 14,92, 16,435 e 15,06 Kcal.mol⁻¹ para as conversões de TAG-DAG, DAG-MAG e MAG-GLI respectivamente.¹⁷ Os valores obtidos neste estudo teórico estão um acima do reportado por Freedman, porém deve-se considerar que há vários fatores como efeitos do solvente que provocam estabilização das estruturas de transição e que não foram levados em consideração. O estudo teórico foi realizado em fase gasosa e o fato de se utilizar funções de base relativamente pequenas também contribui para que haja uma diferença entre os valores teóricos e experimentais. Azakuma *et al*, em um estudo parecido reportou valores para a conversão do TAG não inferiores a 78 kcal.mol⁻¹ para a catálise básica, ele sugeriu que o caminho a ser seguido é o que procede por ataque central seguido de ataque as carbonilas extremas.¹² Os valores elevados de energia de ativação reportados por Azakuma *et al*, comparados a valores experimentais de catálise básica (8 a 12 kcal.mol⁻¹) refletem o uso de um conjunto pobre de funções de onda (STO-3G) bem como por considerarem a conversão na fase gasosa.

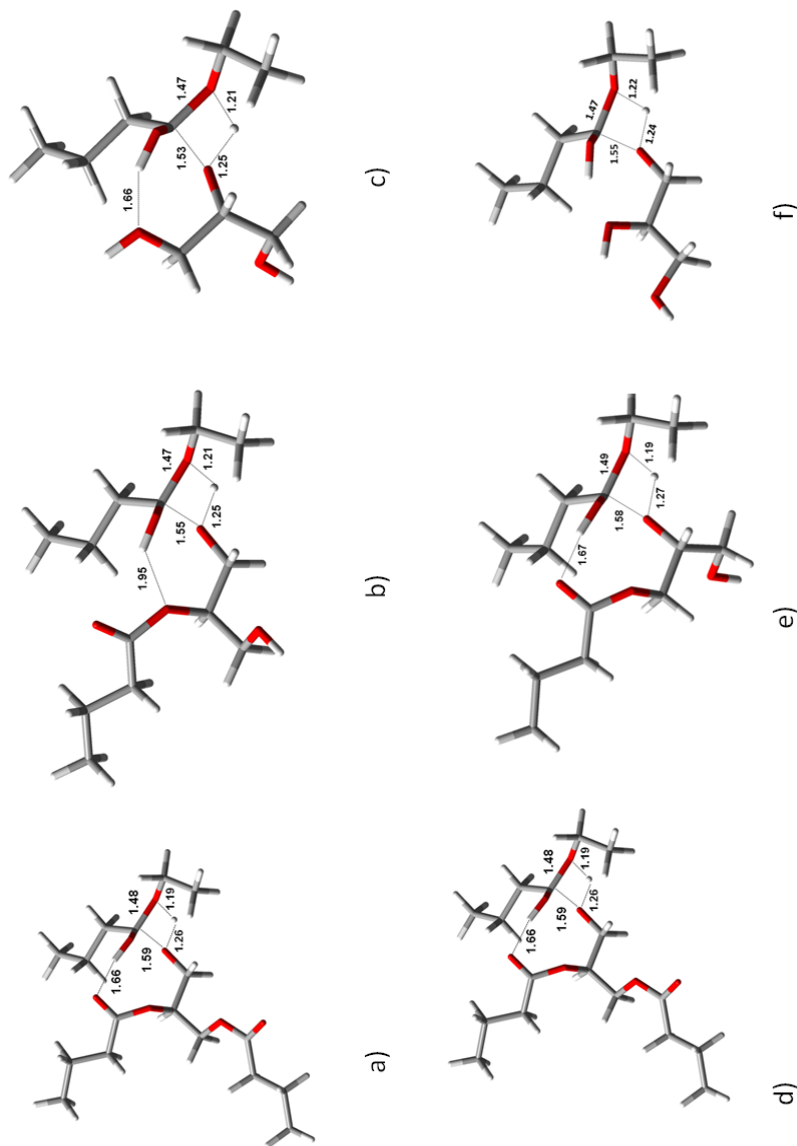


Figura 5-10: Estados de transição encontrados para os caminhos 1-3-2: TS1 a), TS2 b), TS3 c) e 1-2-3: TS1 d), TS2 e) e TS3 f).

A análise realizada anteriormente acerca dos efeitos de tunelamento também pode ser feita para a conversão TAG→DAG, DAG→MAG e MAG→BD e GLI, pois a transferência do próton apresenta valores em porcentagem da barreira de energia bastante similares ao obtido para a conversão do MAG, bem como os valores das frequências imaginárias são da ordem de 1430 cm^{-1} . E por se tratarem de reações similares consecutivas com transferência de próton nas três etapas, as correções de tunelamento também são válidas, justificando assim o aumento na velocidade da reação de transesterificação catalisada por ácido quando assistida por micro-ondas.

6. CONCLUSÃO

Os detalhes do mecanismo da reação de transesterificação catalisada por ácido foi discutido baseado em cálculos *ab initio* e DFT. Diversas tentativas foram feitas com o objetivo de se obter as geometrias intermediárias como proposto para o mecanismo por passos, empregando ambos os métodos, HF e DFT, mas os resultados alcançados a partir dos cálculos mostram um mecanismo concertado para a reação não catalisada e catalisada por ácido para a etanólise do monoglicerídeo do ácido butírico.

Cálculos MP2/HF e MP2/DFT em fase gasosa com e sem a presença do contra íon, fornecem menores energias de ativação, porém estes valores ainda estão além dos obtidos experimentalmente, desde que não foram considerados cálculos com inclusão, no método do campo auto-consistente, dos efeitos do solvente. O estado de transição obtido para cada caso revela uma formação de ligação entre o oxigênio do grupo de entrada, nucleófilo, e a carbonila e uma quebra da ligação entre oxigênio do grupo de saída e o carbono carbonílico, sendo que simultaneamente ocorre a transferência do próton entre os oxigênios do grupo de entrada e saída. Os graus de quebra e formação de ligação nas geometrias de transição foram obtidos através da análise da matriz de ordens de ligação, reforçando o papel do próton ácido na reação catalisada e mostrando que, em todos esses casos, os estados de transição podem ser considerados como possuindo características do tipo ‘explodido’, com geometrias mais abertas, com maior grau de quebra de ligações do que de formação de ligações e que são estabilizadas por interações com ambos os grupos de ataque e saída.

Com a presença do contra íon, os cálculos por ambos os métodos (HF e DFT) mostram que a ordem de ligação para a ligação C=O aumenta desde que o próton ácido está mais fortemente ligado ao ânion e fracamente ligado ao oxigênio carbonílico, acarretando em um comprimento um pouco maior para a ligação O—H, resultando em uma carbonila menos ativada, mas este fato não levou a uma alteração apreciável na barreira energética, pois os valores mesmo maiores não são discrepantes. O aumento da ligação C=O provoca no TS aumento das ligações entre o carbono carbonílico e o oxigênio do nucleófilo e o oxigênio do grupo de saída. Os resultados mostram que no caso da

reação investigada com DFT as ordens de ligação apresentam maior grau de quebra do que formação de ligação, indicando que, com ou sem a presença do ânion o TS apresenta tendências a ser do tipo ‘explodido’.

Para a reação de conversão do TAG, as geometrias de TS encontradas seguem a mesma tendência de estados de transição do tipo explodido. Há uma competição entre os caminhos que a reação pode seguir para fornecer os produtos, no entanto entre os caminhos estudados o que apresentou menor energia de ativação para as etapas consecutivas foi o caminho 2-1-3. O fato deste apresentar uma geometria de TS2 com ligações de hidrogênio fortes, entre o próton ácido e um dos oxigênios do grupo de saída, favoreceu uma redução na energia relativa da geometria de transição, o que de fato acarretou em uma barreira cerca de 10 Kcal.mol⁻¹ menor que para as demais geometrias de transição.

7. REFERÊNCIAS

1. AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO E BIOCOMBUSTIVEIS (ANP) Acessado em: 08 de novembro de 2010. <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20-%202005.xml>
2. DALL'OGGIO, E. L. **Reações da Hexacloroacetona com o-Diaminas Aromáticas: Efeitos de Ultra-Som e Micro-ondas.** *Tese (Doutorado em Química)* - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
3. CHEMAT-DJENNI, Z.; HAMADA, B.; CHEMAT, F. **Atmospheric pressure microwave assisted heterogeneous catalytic reactions.** *Molecules* 2007,12,1399-1409.
4. LEADBEATER, N.E.; STENCEL, L.M. **Fast easy preparation of biodiesel using microwave heating.** *Energy Fuels* 2006, 20, 2281-2283.
5. MAZZOCCHIA, C.; MODICA, G.; KADDOURI, A.; NANNICINI, R. **Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysts in the presence of microwaves.** *CRChimie* 2004, 7,601-605.
6. DALL'OGGIO, E. L.; SOUSA JR., P. T.; GAROFALO, M. N. BR PI 0403530-5, 2004,7,601. b) DALL'OGGIO, E.L.; RIBEIRO, F.; VASCONCELOS, L. G.; SOUSA JR, P.T.; Relatório Final, Convênio UFMT/Finep/Fapemat N.º 1389/04, "Avaliação Da Viabilidade Técnica – Testes De Aplicação Do Biodiesel E Misturas Óleo Diesel/Transesterificação Induzida Por Micro-Ondas", 2008. c) DALL'OGGIO, E. L.; RIBEIRO, F.; VASCONCELOS, L.G. ; SOUSA Jr, P.T. **Uso Da Radiação De Micro-ondas Para A Produção De Biodiesel.** In: 3º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília. d) DALL'OGGIO, E. L.; SOUSA JR, P.T.; RIBEIRO, F.; GAROFALO, M. N. **Uso da Energia de Micro-ondas na Transesterificação/Esterificação de Óleos Vegetais/Gordura**

- Animal Para a Produção de Biodiesel.** In: 56° Reunião Anual da SBPC, 2004, Cuiabá.
7. HEITLER, W.; LONDON, F. **Interactions of neutral atoms and homopolar binding according to the quantum mechanism** *Z. F. Phys.* 1927, 44, 455.
8. FREITAS, L.C.G. **Premio Nobel de Química em 1998: Walter Kohn e John A Pople.** *Química Nova* 1999, 22, 293-292.
9. MORGON, N.H. **Computação em química teórica: informações técnicas.** *Química Nova* 2001, 24, 676-682.
10. FRISCH, M. J. *et al.* **Gaussian 03 Revision C.02.** Wallingford: Gaussian Inc, 2004.
11. OM TAPANES, N.C.; ARANDA, D.A.G.; CARNEIRO, J.W.M.; ANTUNES, O.A.C. **Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: theoretical and experimental studies of biodiesel reaction.** *Fuel* 2008, 87, 2286-2295.
12. ASAKUMA, Y.; MAEDA, K.; KURAMOCHI, H.; FUKUI, K. **Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel.** *Fuel* 2009, 88, 786-791.
13. MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review.** *Renewab Sustain Energy Rev* 2006, 10, 248-268.
14. MARCH J. **Advanced organic chemistry.** 5th ed. New York: Wiley, 1992 p. 1402-1420.
15. MA, F.; HANNA, M.A. **Biodiesel production: a review.** *Bioresource Technology* 1999, 70, 1-15.
16. MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. **Possible methods for biodiesel production.** *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 2007, 11, 1300-1311.

17. FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H. **Transesterification Kinetics of Soybean Oil.** *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 1986, 63, 1375-1380.
18. FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. **Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils.** *J. Am. Oil. Soc.* 1984, 61, 1638-1643.
19. ZHENG, S.; KATES, M.; DUBÉ, M.A.; MACLEAN, D.D. **Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil.** *Biomass and Bioenergy* 2006, 30, 267-272.
20. DALL'OGGIO, E. L. et al. **Estudo de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel induzida por micro-ondas (2,45GHz).** In: 3º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2009, Brasília.
21. LIDSTRÖM, P.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN, J. **Microwave assisted organic synthesis- a review.** *Tetrahedron* 2001, 57, 9225-9283.
22. INGOLD, C.K. **Structure and mechanism in organic chemistry**, 2nd ed., Cornell New York: University Press, 1969, p. 1129-1131.
23. CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P. **Organic chemistry**. 1st ed. USA: University Press, 2000. p. 290.
24. BUICE, Y. P. **Organic chemistry** 4th ed. Prentice Hall, 2002 p. 693.
25. FOX, J.M.; DMITRENKO, O.; LIAO, L.; BACH, R.D. **Computational studies of nucleophilic substitution at carbonyl carbon: the S_N2 mechanism versus the tetrahedral intermediate in organic synthesis.** *J. Org. Chem.* 2004, 69, 7317-7328.

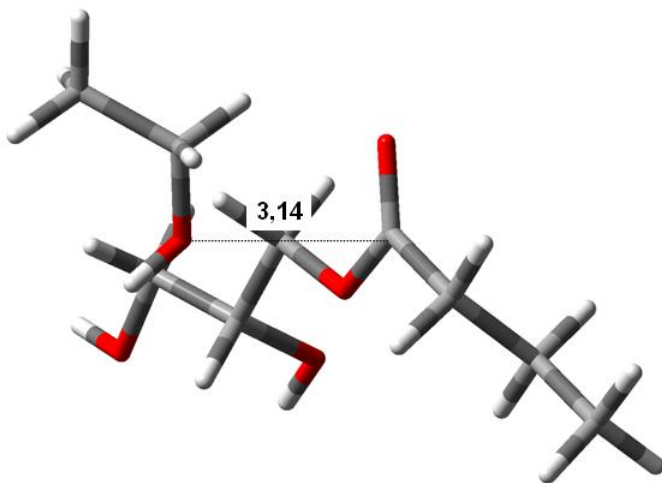
26. GUTHRIE, J.P. **Concerted mechanism for alcoholysis of esters: an examination of the requirements.** *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3941-3949.
27. WILBUR, J.L.; BRAUMAN, J.I. **Intermediates and potential energy surfaces in thermoneutral carbonyl addition-elimination reactions.** *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 5839-5846.
28. CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry: theories and models** 2nd ed. Chichester: Wiley, 2004.
29. JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry.** 2nd ed. Chichester: Wiley, 2007.
30. Roothaan, C. C. J. **A study of two-center integrals useful in calculations on molecular structure.** *J. Chem. Phys.* 1951, 19, 1445-58.
31. MOLLER, C.; PLESSET, M.S. **Note on an approximation treatment for many-body electron systems.** *Phys. Rev.* 1934, 46, 618-622
32. HOHENBERG, P.; KOHN, E.W. **Inhomogeneous electron gas.** *Phys. Rev.* 1964, 136, B864-B871.
33. KOHN, W.; SHAM, L.J. **Self-consistent equations including exchange and correlation effects** *Phys Rev.* 1965, 140, 1133-1138.
34. HEDIN, L.; LUNDQVIST, S. **Explicit local exchange-correlation potentials** *J. Phys. C* 1971, 4, 2064-2083.
35. BARTH, U. V.; HEDIN, L. A. **Local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I.** *J. Phys. C* 1972, 5, 1629-1641.
36. VOSKO, S.H.; NUSAIR, M.; WILK, L. **Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis.** *Can. J. Phys.* 1980, 58, 1200-1210.

37. WANG, Y.; BURKE, K.; PERDEW, J. P. **Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system** *Phys. Rev. B* 1996, 54, 16533–16539.
38. LEE, C. YANG, W.; PARR, R.G. **Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density.** *Phys Rev B* 1988, 37, 785–789.
39. BECKE, A. D. **A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories.** *Phys. Rev. A.* 1988, 38, 1372-1377.
40. HEHRE, W.J.; STEWART, R.F; POPL, J.A **Self-consistent molecular orbital methods I. Use of gaussian expansions of slater type atomic orbitals.** *J. chem. Phys* 1969, 51, 2657-2664.
41. CAREY, F.A.; SUNDBERG, R.J. **Advanced organic chemistry** 5th ed.; New York: Springer Verlag, 2007. cap. 1.
42. LEWARS, E. **Computational chemistry introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics**, NewYork: Kluwer Academic Publishers, 2004 p. 395-410.
43. FUENO, T. **The transition state: a theoretical approach.** Tokyo: Kodansha 1999, p. 29-33.
44. HORI, K. **Theoretical study of a reaction path via a hydrogen-bonded intermediate for the alkaline hydrolysis of esters in the gas phase.** *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* 1992, 33,1629-1633.
45. ZHAN, C.; LANDRY, D.W.; ORNSTEIN, R.L. **Theoretical studies of fundamental pathways for alkaline hydrolysis of carboxylic acid esters in gas phase.** *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 1552-1530.
46. HORI, K. et al. **Theoretical study on the reaction mechanism for the hydrolysis of esters and amides under acid conditions.** *Tetrahedron* 2007, 63, 1264-1269.

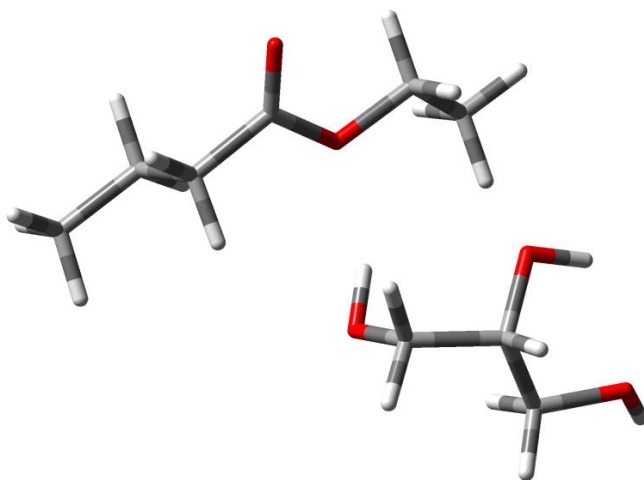
47. LEE, I.; SUNG, D.D. **Theoretical and physical aspects of stepwise mechanisms in acyl-transferreactions.** *Current Organic Chemistry* 2004, 8, 557-567.
48. CHEN, X.; BRAUMAN, J. I. **Proton exchange and transesterification reactions of acetate enolates with alcohols in the gas phase.** *J. Phys. Chem. A* 2005, 109, 8553-8559.
49. a) MARCH, J. **Advanced organic chemistry** 6th ed. New York: Wiley, 1992, cap. 6. b) Carey, F.A.; Sundberg, R.J. **Advanced organic chemistry** 5th ed. New York: Springer Verlag, 2007. cap. 1 e 3.
50. SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. **Transesterification of vegetable oils: a review.** *J. Braz. Chem. Soc.* 1998, 9, 199-210.
51. RAMADHAS, A.S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. **Biodiesel production from high FFA rubber seed oil.** *Fuel* 2005, 84, 335-340.
52. JENCKS, W.P. **How does a reaction choose its mechanism?** *Chem. Soc. Rev.* 1891, 10, 345-347.
53. JENCKS, W.P. **When is an intermediate not an intermediate? Enforced mechanisms of general acid-base catalyzed, carbocation, carbanion, and ligand exchange reactions** *Chem. Soc. Rev.* 1981, 13, 161-169.
54. WILLIAMS, A. **Concerted mechanisms of acyl group transfer reactions in solution.** *Acc. Chem. Res.* 1989, 22, 387-392.
55. BA-SAIF, S.; LUTHRA, A.K.; WILLIAMS, A. **Concerted acetyl group transfer between substituted phenolate ion nucleophiles: variation of transition-state structure as a function of substituent** *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 2647-2652.

56. BENTLEY, T.W.; LLEWELLYN, G.; MCALISTER, J.A. **S_N2 Mechanism for Alcoholysis, Aminolysis, and Hydrolysis of Acetyl Chloride.** *J. Org. Chem.* 1996, 61, 7927-7932.
57. ARNAUD, R.; BUGAUD, N.; VETERE, V.; BARONE, V. **Role of polar and enthalpic effects in the addition of methyl radical to substituted alkenes: a density functional study including solvent effects.** *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 5733-5740.
58. GARRET, B.C.; TRUHLAR, D.G. **Accuracy of tunneling corrections to transition state theory for thermal rate constants of atom transfer reactions.** *J. Phys. Chem.* 1979, 83, 200-203.
59. GASIOROWICZ, S. **Física quântica.** Tradução de Antonio Luciano Leite Videira, Rio de Janeiro:Guanabara Dois, 1979, pp 81.

ANEXO 1



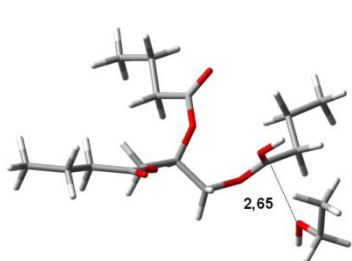
CR sem catálise



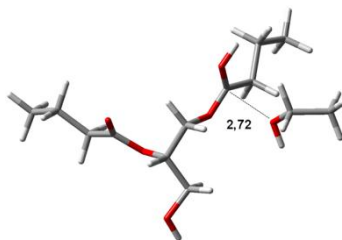
CP sem catálise

ANEXO 2

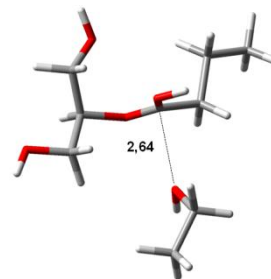
Sistema – 132



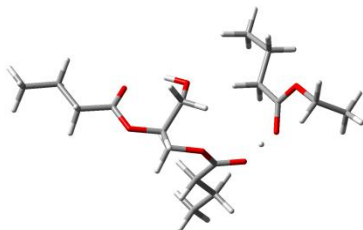
CR TAG



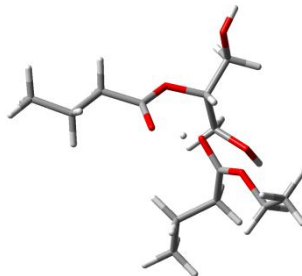
CR DAG



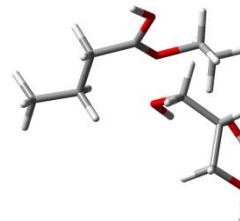
CR MAG



CP DAG + BD

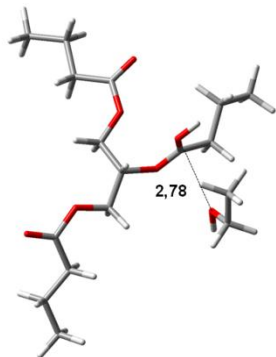


CP MAG+BD

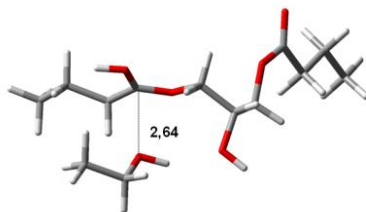


CP MAG+GLI

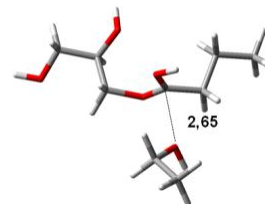
Sistema 2-1-3



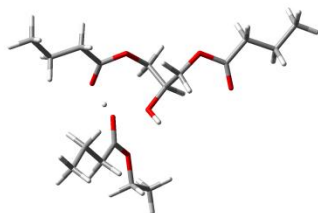
CR TAG



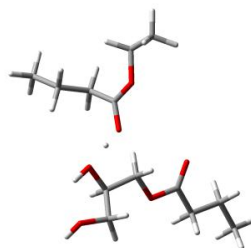
CR DAG



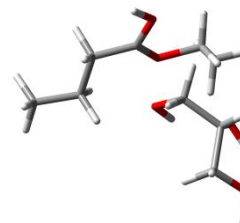
CR MAG



CP DAG + BD

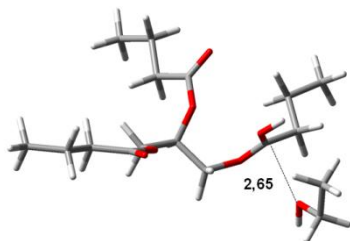


CP MAG+BD

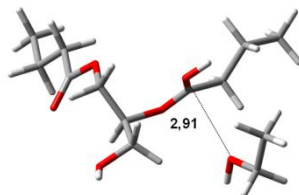


CP MAG+GLI

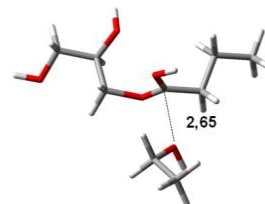
Sistema 1-2-3



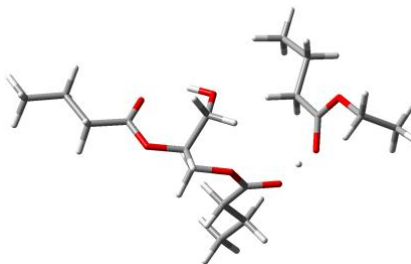
CR TAG



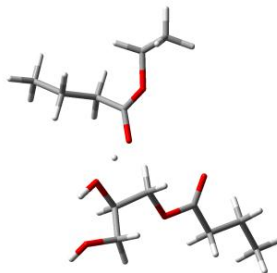
CR DAG



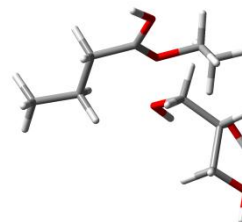
CR MAG



CP DAG + BD



CP MAG+BD



CP MAG+GLI

ANEXO 3

SISTEMA 1-3-2

TS1

I 1			
C	-0.11635200	-1.24884400	0.93609400
H	0.35032800	-1.70451800	1.81226000
H	0.12066600	-1.84148400	0.05254900
C	0.41055100	0.17141200	0.73515800
H	-0.02218100	0.85139100	1.47563400
C	1.93380200	0.20658200	0.83881900
H	2.29722300	1.18209700	0.49893600
H	2.22561400	0.07577000	1.88915300
O	2.41595900	-0.85484700	0.03138200
O	-0.01244700	0.53567600	-0.59320700
O	-1.54182600	-1.30449900	1.23052800
C	-2.65550600	-1.26036300	0.09170300
O	-2.87962800	-2.70547400	0.33363800
H	-1.99535100	-2.48025700	1.10824300
O	-2.21676500	-1.06222100	-1.12291100
C	-3.83071500	-0.50323000	0.67241400
H	-4.67612300	-0.72469200	0.00912100
H	-4.05692600	-0.96886600	1.63592300
C	-3.67586200	1.01147800	0.85057000
H	-3.52867400	1.49411600	-0.11861600
H	-2.78085300	1.21083500	1.45350600
C	-4.90353800	1.61230300	1.54262300
H	-4.78746600	2.69206500	1.66519600
H	-5.81170000	1.44051600	0.95627900
H	-5.05668800	1.17639900	2.53498500
H	-2.11890200	-0.09474700	-1.38905100
C	-1.43525700	-4.17673900	-1.08333300
H	-0.94976000	-4.59665200	-0.19694100
H	-0.81613900	-3.38259800	-1.50502600
H	-1.50442900	-4.97728500	-1.82639700
C	-2.83446300	-3.69326200	-0.77363500
H	-3.30752300	-3.20178600	-1.62350700
H	-3.48194700	-4.49116800	-0.40909600
C	-0.70309600	1.65172300	-0.91328100
O	-1.67772700	1.49386900	-1.62764900
C	-0.19146600	2.98672700	-0.45085600
H	-0.07300300	2.95734100	0.64139300
H	0.82915700	3.08558600	-0.84614500
C	-1.06330200	4.17302900	-0.87295600
H	-1.17366100	4.16070500	-1.96159100

H	-2.07082700	4.04133100	-0.46383800
C	-0.47744000	5.50886000	-0.41210100
H	0.51790300	5.67706800	-0.83685000
H	-1.11581800	6.33796300	-0.72698800
H	-0.38760400	5.55448600	0.67876200
C	3.76443500	-1.07384300	-0.18893900
O	4.05635000	-2.04035300	-0.82906800
C	4.74237700	-0.07337700	0.38674300
H	4.50891400	0.91969600	-0.02238800
H	4.57531000	0.00832800	1.46968800
C	6.19906100	-0.44324000	0.09297200
H	6.32816800	-0.53215600	-0.99011100
H	6.39975600	-1.43892400	0.50087200
C	7.18404000	0.57643700	0.66643900
H	8.21398600	0.28872000	0.43974200
H	7.01928500	1.57495700	0.24633900
H	7.09432000	0.65464000	1.75565600

E=-1194,05977745

MP2=-1190,793384

TS2

1 1

C	0.12583500	-1.46273200	0.95510300
H	-0.37748800	-2.40661600	0.74192300
H	1.01194700	-1.66708800	1.56055600
C	-0.84184000	-0.47200300	1.67922500
H	-1.71495600	-1.03926200	2.01797300
C	-0.24143900	0.15789400	2.93158900
H	-0.98846500	0.82328400	3.37547900
H	0.00091000	-0.63482500	3.65149600
O	0.93242300	0.90585200	2.59345700
O	-1.21477400	0.58636400	0.81403700
O	0.51933400	-0.97093500	-0.34308900
C	1.74009100	0.01293000	-0.47397400
O	2.32646800	-0.95754600	-1.41587800
H	1.35907900	-1.57867800	-1.03206400
O	2.45587000	0.05049500	0.63755300
C	1.34425900	1.28522500	-1.19607500
H	2.13795000	1.45657500	-1.93341300
H	0.42816100	1.08519800	-1.75741700
C	1.18405600	2.53866200	-0.32369500
H	2.14403300	2.76993200	0.15391600
H	0.45745200	2.35050700	0.46809600
C	0.71854600	3.72744000	-1.16908800
H	0.65186100	4.63093600	-0.55761700

H	1.41031300	3.93250600	-1.99287400
H	-0.27141900	3.53064300	-1.59062700
H	1.98499800	0.55570600	1.35660100
C	3.91746700	-2.61147000	-0.46075700
H	3.32715200	-3.44579000	-0.85188200
H	3.64814200	-2.42536800	0.58092800
H	4.96926400	-2.91195800	-0.49065000
C	3.74565300	-1.37058900	-1.30910000
H	4.28095700	-0.50977200	-0.90865000
H	4.03941300	-1.52978600	-2.34692000
C	-2.19952200	0.47546700	-0.15406000
O	-2.19479600	1.30171800	-1.02068300
C	-3.21956100	-0.63207300	-0.01205800
H	-2.70682700	-1.60225300	-0.07145600
H	-3.65137600	-0.58381800	0.99700000
C	-4.32335000	-0.55528600	-1.07268000
H	-4.81066000	0.42212500	-1.00357800
H	-3.86374600	-0.59229800	-2.06526300
C	-5.35231400	-1.67578200	-0.91702900
H	-5.84920300	-1.63259100	0.05824000
H	-6.12564300	-1.59814100	-1.68547200
H	-4.88941000	-2.66444200	-1.01205200
H	1.21405600	1.43158900	3.35014600

E=-962,76449715
MP2=-960,15093342

TS3

l 1			
C	1.24704500	-1.14309600	0.27449100
H	1.75717500	-0.50247700	0.99985900
C	0.34928300	-2.13608700	0.99567300
H	-0.30666400	-2.63051300	0.27524900
O	-0.39859800	-1.43587300	2.00021900
O	0.44715600	-0.28585000	-0.62068600
C	-0.41176100	0.85270400	-0.05338000
O	0.40671700	1.81681000	-0.81583000
H	0.97925400	0.76525700	-1.04246000
O	-0.25378800	1.03586000	1.25309800
C	-1.80138100	0.79657900	-0.64356100
H	-2.22610800	1.79561900	-0.48456000
H	-1.69878600	0.66008800	-1.72392400
C	-2.73439300	-0.26597300	-0.04966300
H	-2.81612900	-0.12102800	1.03356700
H	-2.30497900	-1.26076300	-0.21382800

C	-4.12808600	-0.19964400	-0.68141900
H	-4.78295100	-0.96251700	-0.25326000
H	-4.59504600	0.77547000	-0.51070200
H	-4.08197000	-0.36624700	-1.76210000
H	-0.51474900	0.20195700	1.72970700
C	2.36584500	2.75519000	0.40157200
H	3.05296900	2.39062900	-0.36835500
H	2.32960100	2.04754300	1.23258200
H	2.77092300	3.69840300	0.78077900
C	0.98828600	3.01615900	-0.16690500
H	0.27172000	3.32274800	0.59490300
H	1.00086900	3.75221900	-0.97109400
C	2.27444800	-1.84112800	-0.60639900
H	2.82493500	-1.08491200	-1.18685800
H	2.99712300	-2.33344900	0.06130600
O	1.58830800	-2.75494100	-1.42912500
H	0.98730100	-2.89125900	1.46829200
H	2.22680100	-3.26345900	-1.94109700
H	-1.08536200	-2.00957700	2.35811100

E=-731,47343562

MP2= -729,50698783

SISTEMA 2-1-3

TS1

1 1

C	0.44179400	-0.38760900	-0.18920800
H	0.39700800	-0.63419200	-1.25325200
C	-0.33628900	0.89403900	0.06668600
H	-0.41401900	1.08525200	1.14281500
O	-1.63813700	0.72762000	-0.50529200
O	-0.10701500	-1.50358300	0.58522500
C	-1.39502900	-2.24489400	0.10036000
O	-0.59214500	-3.46787100	-0.03512200
H	0.26047400	-2.65840300	0.26456100
O	-1.81547700	-1.84369200	-1.09050500
C	-2.36309700	-2.39053600	1.24904100
H	-3.05015200	-3.18869900	0.93985700
H	-1.80025800	-2.77150400	2.10628300
C	-3.16043700	-1.13846400	1.63669700
H	-3.69870000	-0.74532700	0.76791100

H	-2.46708200	-0.35578700	1.96405300
C	-4.15669100	-1.44545200	2.75906600
H	-4.71654100	-0.54723000	3.03030300
H	-4.87937400	-2.20714400	2.44983100
H	-3.64841000	-1.80873400	3.65801500
H	-2.17642800	-0.92897700	-1.02586100
C	0.38180200	-3.86834100	-2.29518600
H	1.39610800	-3.89804100	-1.88519000
H	0.16780500	-2.87171600	-2.68662400
H	0.34810100	-4.57251700	-3.13227200
C	-0.64227400	-4.29681000	-1.26823800
H	-1.66532500	-4.22094500	-1.63573100
H	-0.46402200	-5.30441500	-0.89231300
C	-2.58279600	1.74446800	-0.61324700
O	-3.66476100	1.39891500	-0.99031200
C	-2.14670500	3.14271300	-0.26619900
H	-1.76077500	3.14489700	0.76261500
H	-1.28894100	3.40430600	-0.90127200
C	-3.27245800	4.16977200	-0.42689300
H	-3.63898600	4.13330600	-1.45746000
H	-4.11605500	3.87319500	0.20459400
C	-2.81260800	5.58499400	-0.07388200
H	-1.98913400	5.91188800	-0.71791900
H	-3.63217900	6.29740500	-0.19689600
H	-2.47009000	5.64928300	0.96473500
C	1.90352400	-0.26321200	0.25279900
H	1.95556800	-0.03108200	1.32344100
H	2.41784600	-1.21708500	0.08199200
O	2.43824500	0.77491200	-0.54569300
C	3.76132600	1.18982300	-0.43721800
O	4.09305600	2.10546700	-1.12713800
C	4.65114800	0.44531700	0.53264700
C	6.08091500	0.99393400	0.55329700
H	4.65174800	-0.62066000	0.26504000
H	4.20474400	0.49705800	1.53547100
H	6.49326900	0.94199500	-0.45913800
H	6.04637200	2.05767900	0.80827000
C	6.97774200	0.23835000	1.53484300
H	7.05080900	-0.82416300	1.27717900
H	7.99027800	0.65001100	1.52790900
H	6.59937700	0.30724900	2.56083600
H	0.20763800	1.71041000	-0.41327900

E=-1194,0587

MP2=-1190,79320291

TS2

1 1

C	0.42761500	-0.06509600	1.47091100
H	0.28316300	-0.05223400	2.55306000
H	-0.15600400	0.73931400	1.01809000
C	0.04029400	-1.42632800	0.89083900
H	0.77647500	-2.16422700	1.23316100
C	-1.31610600	-1.90246700	1.41130400
H	-1.60516000	-2.80964300	0.87361200
H	-1.24148400	-2.12822900	2.47646000
O	-2.37971700	-0.92965000	1.32411500
O	0.09038100	-1.41683200	-0.54082100
O	1.85412300	0.20036300	1.30525000
C	2.39900200	0.56533200	-0.10787600
O	2.79547600	1.88715600	0.42980500
H	2.22023700	1.38867900	1.38435100
O	1.44549100	0.67775800	-1.01079600
C	3.63425800	-0.25232300	-0.39584100
H	4.12915500	0.25977400	-1.23082500
H	4.30091600	-0.17325800	0.46788600
C	3.38079400	-1.72111700	-0.75868200
H	2.67493100	-1.78263300	-1.59302900
H	2.91149200	-2.22924400	0.09144900
C	4.68297100	-2.43821100	-1.12567000
H	4.48900900	-3.48513700	-1.37131500
H	5.16046700	-1.97429400	-1.99464400
H	5.39822400	-2.41528200	-0.29725100
H	0.90788400	-0.18708000	-1.03835900
C	1.09429900	3.69206500	0.23914900
H	1.12023400	3.86291900	1.31983000
H	0.25949000	3.03389600	-0.01165600
H	0.91613600	4.65883500	-0.24156300
C	2.40863400	3.13625700	-0.26368300
H	2.38128300	2.89567000	-1.32628600
H	3.24642700	3.80466000	-0.06319900
H	-0.84623200	-1.41013400	-0.86900500
C	-2.98330300	-0.76758800	0.12638500
O	-2.49968400	-1.18068200	-0.91174400
C	-4.29126900	-0.03807600	0.24391600
C	-4.87985000	0.39828100	-1.09982400
H	-4.14423900	0.80973200	0.92398800
H	-4.97877700	-0.71068200	0.77563400
C	-6.22587200	1.10602400	-0.93364900
H	-4.16725000	1.05767500	-1.60827200
H	-4.98997900	-0.48079200	-1.74242900
H	-6.62637500	1.40801500	-1.90472800
H	-6.96451700	0.45194300	-0.45832300

H -6.13287100 2.00632500 -0.31678000

E=-962,79183387

MP2=-960,1738383

TS3

1 1

C	0.80115800	-1.23778800	0.86229300
H	0.48571100	-1.97721800	0.12202900
H	1.02150400	-1.73300500	1.80992900
C	2.01290500	-0.46564600	0.37493500
H	2.20412100	0.37649100	1.05330000
C	3.26468500	-1.34531300	0.31290000
H	3.60010300	-1.59685200	1.32753600
H	3.04720500	-2.27524000	-0.23118800
O	4.21428500	-0.54938900	-0.37813000
H	4.96103600	-1.09413300	-0.64947600
O	1.74201100	0.03377600	-0.93689000
H	2.60425200	0.22359400	-1.34230200
O	-0.31507000	-0.35033000	1.17857100
C	-1.14852300	0.25972600	0.01979400
O	-2.32974300	-0.44692300	0.54535200
H	-1.44829800	-0.86165000	1.28065600
O	-0.80912900	-0.21690000	-1.16977700
C	-1.30893600	1.74566300	0.23061200
H	-2.16769200	2.03235000	-0.38966500
H	-1.60266700	1.90314000	1.27255600
C	-0.09422500	2.61060600	-0.12950300
H	0.19711300	2.42684100	-1.16896700
H	0.75898600	2.32231700	0.49368400
C	-0.39621500	4.09911700	0.06631700
H	0.47650700	4.70505300	-0.18898300
H	-1.22594000	4.42359200	-0.56977000
H	-0.66342800	4.31827800	1.10498000
H	0.13970400	0.01546600	-1.36564400
C	-2.76678400	-2.70860000	-0.39719700
H	-2.73828800	-3.15714400	0.60060600
H	-1.79371500	-2.81793100	-0.88080700
H	-3.49980600	-3.26779300	-0.98669300
C	-3.19952500	-1.26048300	-0.33914900
H	-3.17430300	-0.77462900	-1.31431600
H	-4.18816200	-1.13709500	0.10351700

E=-731,4786

MP2=-729,51065047

SISTEMA 1-2-3

TS1

1 1

C	-0.11635200	-1.24884400	0.93609400
H	0.35032800	-1.70451800	1.81226000
H	0.12066600	-1.84148400	0.05254900
C	0.41055100	0.17141200	0.73515800
H	-0.02218100	0.85139100	1.47563400
C	1.93380200	0.20658200	0.83881900
H	2.29722300	1.18209700	0.49893600
H	2.22561400	0.07577000	1.88915300
O	2.41595900	-0.85484700	0.03138200
O	-0.01244700	0.53567600	-0.59320700
O	-1.54182600	-1.30449900	1.23052800
C	-2.65550600	-1.26036300	0.09170300
O	-2.87962800	-2.70547400	0.33363800
H	-1.99535100	-2.48025700	1.10824300
O	-2.21676500	-1.06222100	-1.12291100
C	-3.83071500	-0.50323000	0.67241400
H	-4.67612300	-0.72469200	0.00912100
H	-4.05692600	-0.96886600	1.63592300
C	-3.67586200	1.01147800	0.85057000
H	-3.52867400	1.49411600	-0.11861600
H	-2.78085300	1.21083500	1.45350600
C	-4.90353800	1.61230300	1.54262300
H	-4.78746600	2.69206500	1.66519600
H	-5.81170000	1.44051600	0.95627900
H	-5.05668800	1.17639900	2.53498500
H	-2.11890200	-0.09474700	-1.38905100
C	-1.43525700	-4.17673900	-1.08333300
H	-0.94976000	-4.59665200	-0.19694100
H	-0.81613900	-3.38259800	-1.50502600
H	-1.50442900	-4.97728500	-1.82639700
C	-2.83446300	-3.69326200	-0.77363500
H	-3.30752300	-3.20178600	-1.62350700
H	-3.48194700	-4.49116800	-0.40909600
C	-0.70309600	1.65172300	-0.91328100
O	-1.67772700	1.49386900	-1.62764900
C	-0.19146600	2.98672700	-0.45085600
H	-0.07300300	2.95734100	0.64139300
H	0.82915700	3.08558600	-0.84614500

C	-1.06330200	4.17302900	-0.87295600
H	-1.17366100	4.16070500	-1.96159100
H	-2.07082700	4.04133100	-0.46383800
C	-0.47744000	5.50886000	-0.41210100
H	0.51790300	5.67706800	-0.83685000
H	-1.11581800	6.33796300	-0.72698800
H	-0.38760400	5.55448600	0.67876200
C	3.76443500	-1.07384300	-0.18893900
O	4.05635000	-2.04035300	-0.82906800
C	4.74237700	-0.07337700	0.38674300
H	4.50891400	0.91969600	-0.02238800
H	4.57531000	0.00832800	1.46968800
C	6.19906100	-0.44324000	0.09297200
H	6.32816800	-0.53215600	-0.99011100
H	6.39975600	-1.43892400	0.50087200
C	7.18404000	0.57643700	0.66643900
H	8.21398600	0.28872000	0.43974200
H	7.01928500	1.57495700	0.24633900
H	7.09432000	0.65464000	1.75565600

E=-1194,05977745
MP2=-1190,793384

TS2

1 1

C	1.12014500	1.71614200	0.12211500
H	1.54420600	1.76679100	-0.88547700
C	-0.39341400	1.88388000	0.02510400
H	-0.87754600	1.58316600	0.95497500
O	-0.80697200	1.07888400	-1.08501300
O	1.48498100	0.42972600	0.72728800
C	1.40865200	-0.97503400	0.00475700
O	2.89838800	-1.00910700	0.05017400
H	2.68308800	0.06020000	0.52733700
O	0.99946300	-0.96591400	-1.23732200
C	0.89253400	-1.96592200	1.02593500
H	1.11504500	-2.95732100	0.61220300
H	1.51534800	-1.84733100	1.91705900
C	-0.58799600	-1.86971100	1.41247800
H	-1.22009700	-2.06467700	0.54233400
H	-0.80223500	-0.84945400	1.75391700
C	-0.93155900	-2.86208300	2.52811600
H	-1.98813800	-2.78804600	2.79739300
H	-0.74011500	-3.89317900	2.21455500
H	-0.34156600	-2.66901100	3.42964900

H	0.00328800	-1.05575200	-1.36609300
C	3.96878100	0.00846900	-1.96027900
H	4.47140200	0.76396800	-1.34800500
H	3.04984900	0.42152700	-2.38141300
H	4.63856400	-0.23673500	-2.79022500
C	3.69878300	-1.25374600	-1.17045200
H	3.14446400	-1.99579100	-1.74443400
H	4.61102600	-1.70510700	-0.77913600
C	-1.85912500	0.23202100	-1.06920000
O	-1.65154800	-0.88386200	-1.51425100
C	-3.18744900	0.73419100	-0.58394100
H	-3.07301300	1.03866200	0.46659500
H	-3.39717400	1.66540100	-1.12732000
C	-4.32980800	-0.27453700	-0.73633800
H	-4.40040400	-0.57299300	-1.78717000
H	-4.08246200	-1.18417000	-0.17897100
C	-5.66588100	0.29413700	-0.25529800
H	-5.94804500	1.18734000	-0.82260000
H	-6.46396300	-0.44223600	-0.37812800
H	-5.62765500	0.56957100	0.80423500
C	1.74497000	2.79158300	1.00233600
H	2.81471800	2.57433700	1.14209700
H	1.66963100	3.74629300	0.46032500
O	1.03707000	2.80851900	2.22164000
H	-0.62811400	2.93333300	-0.17553700
H	1.36704000	3.52889100	2.76972300

E= -962,76670102

MP2= -960,1504194

TS3

1 1

C	0.80115800	-1.23778800	0.86229300
H	0.48571100	-1.97721800	0.12202900
H	1.02150400	-1.73300500	1.80992900
C	2.01290500	-0.46564600	0.37493500
H	2.20412100	0.37649100	1.05330000
C	3.26468500	-1.34531300	0.31290000
H	3.60010300	-1.59685200	1.32753600
H	3.04720500	-2.27524000	-0.23118800
O	4.21428500	-0.54938900	-0.37813000
H	4.96103600	-1.09413300	-0.64947600
O	1.74201100	0.03377600	-0.93689000
H	2.60425200	0.22359400	-1.34230200
O	-0.31507000	-0.35033000	1.17857100
C	-1.14852300	0.25972600	0.01979400

O	-2.32974300	-0.44692300	0.54535200
H	-1.44829800	-0.86165000	1.28065600
O	-0.80912900	-0.21690000	-1.16977700
C	-1.30893600	1.74566300	0.23061200
H	-2.16769200	2.03235000	-0.38966500
H	-1.60266700	1.90314000	1.27255600
C	-0.09422500	2.61060600	-0.12950300
H	0.19711300	2.42684100	-1.16896700
H	0.75898600	2.32231700	0.49368400
C	-0.39621500	4.09911700	0.06631700
H	0.47650700	4.70505300	-0.18898300
H	-1.22594000	4.42359200	-0.56977000
H	-0.66342800	4.31827800	1.10498000
H	0.13970400	0.01546600	-1.36564400
C	-2.76678400	-2.70860000	-0.39719700
H	-2.73828800	-3.15714400	0.60060600
H	-1.79371500	-2.81793100	-0.88080700
H	-3.49980600	-3.26779300	-0.98669300
C	-3.19952500	-1.26048300	-0.33914900
H	-3.17430300	-0.77462900	-1.31431600
H	-4.18816200	-1.13709500	0.10351700

E=-731,4786

MP2=-729,51065047